COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT QUARANTE DEUXIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-MARS 1956.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1956

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1956.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

SECTION Ire. — *Géométrie.*

MM.
HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. O. ✻.
BOREL (Félix-Édouard-Justin-*Émile*), G. C. ✻, ✠, ✠.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ✻, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), G. O. ✻.
DENJOY (*Arnaud*), O. ✻.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ✻.

SECTION II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ✻.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ✻, ✠.
PÉRÈS (*Joseph*-Jean-Camille), C. ✻.
BEGHIN (*Henri*), C. ✻.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ✻.
LERAY (*Jean*), ✻.

SECTION III. — *Astronomie.*

MAURAIN (*Charles*), G. O. ✻.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ✻.
DANJON (*André*-Louis), C. ✻, ✠.
BAILLAUD (*Jules*), O. ✻, ✠.
COUDER (*André*-Joseph-Alexandre), O. ✻.
DARMOIS (*Georges*-Ernest), O. ✻, ✠.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation.*

TILHO (*Jean*-Auguste-Marie), G. O. ✻, ✠.
DURAND-VIEL (*Georges*-Edmond-Just), G. C. ✻, ✠, ✠.
BARRILLON (*Émile-Georges*), C. ✻.
COT (*Donatien*), G. O. ✻.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), O. ✻, ✠.
....

SECTION V. — *Physique*.

MM.
JOLIOT (*Frédéric*), C. ❋, ⚜.
CABANNES (*Jean*), C. ❋, ⚜.
RIBAUD (*Gustave*-Marcel) C. ❋, ⚜.
LEPRINCE-RINGUET (*Louis*-Marie-Edmond), O. ❋.
DARMOIS (Émile-*Eugène*), O. ❋, ⚜.
PERRIN (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), O. ❋.

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie*.

BERTRAND (*Gabriel*-Émile), G. O. ❋.
DELÉPINE (Stéphane-*Marcel*), C. ❋.
LEBEAU (*Paul*-Marie-Alfred), C. ❋.
PASCAL (*Paul*-Victor-Henri), C. ❋.
DUFRAISSE (*Charles*-Robert), O. ❋.
CHAUDRON (*Georges*-Léon), O. ❋, ⚜.

SECTION VII. — *Géologie*.

JACOB (*Charles*-François-Étienne), C. ❋, ⚜.
MAUGUIN (*Charles*-Victor), O. ❋.
GRANDJEAN (*François*-Alfred), O. ❋.
FALLOT (*Paul*), ❋, ⚜.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ❋.
....

SECTION VIII. — *Botanique*.

BLARINGHEM (*Louis*-Florimond), C. ❋.
CHEVALIER (*Auguste*-Jean-Baptiste), C. ❋.
SOUÈGES (Étienne-Charles-*René*), O. ❋.
HEIM (*Roger*-Jean), O. ❋, ⚜.
COMBES (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ❋.
HUMBERT (Jean-*Henri*), O. ❋, ⚜.

SECTION IX. — *Zoologie*.

CAULLERY (*Maurice*-Jules-Gaston-Corneille), C. ❋.
ROUBAUD (*Émile*-Charles-Camille), C. ❋.

MM.
WINTREBERT (*Paul* Marie-Joseph), ❋.
FAGE (Baptiste-*Louis*), C. ❋.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ❋.
CHAMPY (Paul-Émile-*Christian*), O. ❋, ♉.

SECTION X. — *Économie rurale.*

MAYER (*André*), C. ❋.
LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), O. ❋.
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ❋.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ❋, ♉
FABRE (*René*-Jean-Marie), C. ❋.
. . . .

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ❋.
BINET (*Léon*-René), G. C. ❋, ♉.
LAUBRY (*Charles*), G. O. ❋.
GUILLAIN (*Georges*-Charles), C. ❋.
BAZY (Pierre-Jean-*Louis*), C. ❋, ♉.
. . . .

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, prince DE), G. O. ❋, pour les Sciences mathématiques et physiques.

COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), O. ❋, ♉, pour les Sciences chimiques et naturelles.

ACADÉMICIENS LIBRES.

BROGLIE (Louis-César-Victor-*Maurice*, duc DE), G. O. ❋.
GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), C. ❋.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ❋.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ❋, ♉.
PÉRARD (*Albert*-Gustave-Léon), C. ❋. ♉.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. O. ❋.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ❋, ♉.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ❋.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), O. ❋.
DASSAULT (Darius-*Paul*), G. C. ❋, ♉, ♉.

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

MM.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ❋, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
PICART (Théophile-*Luc*), C. ❋, à Floirac (Gironde).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ❋, ♕, à Alger.
BOUIN (André-*Pol*), O. ❋, à Vendresse (Ardennes).
LEJAY (*Pierre*), O. ❋, ♕, à Paris.
DEVAUX (*Henri*-Edgard), O. ❋, à Bordeaux.
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), O. ❋, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ❋, à Genève (Suisse).
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), O. ❋, ♕, à Grenoble.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), ❋, à Toulouse.
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ❋, à Nancy.
....

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

ESNAULT-PELTERIE (*Robert*-Albert-Charles), O. ❋, à Genève (Suisse).
PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), G. O. ❋, à Paris.
CHEVENARD (*Pierre*-Antoine-Jean-Sylvestre), C. ❋, à Paris.
DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ❋, ♕, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), C. ❋, ♕, à Paris.
PERRIN (*René*-Marie-Victor), O. ❋, à Paris.

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

BORDET (*Jules*-Jean-Baptiste-Vincent), G. C. ❋, à Bruxelles.
LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ❋, à Uccle-Bruxelles.
BOHR (*Niels* Henrik David), O. ❋, à Copenhague.
ADAMS (*Walter Sydney*), à Pasadena (Californie).
HAAS (*Wander Johannes* DE), O. ❋, à Leyde (Pays-Bas).
RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), O. ❋, à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ❋, à Stockholm.
KÁRMÁN (Théodore DE), O. ❋, à Pasadena, (Californie).

MM.
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Londres.
SPENCER JONES (Sir *Harold*), à Hailsham, Sussex (Angleterre).
WAKSMAN (*Selman* Abraham), C. ❋, à New Brunswick (New-Jersey).
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
HOUSSAY (*Bernardo* Alberto), O. ❋, à Buenos Aires.
HOLMES (*Arthur*), à Edimbourg (Écosse).
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
BLALOCK (*Alfred*), ❋, à Baltimore (Maryland).
. . . .

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ❋, à Copenhague.
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevich), à Moscou.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIERPINSKI (*Waclaw*), O. ❋, à Varsovie.
RIESZ (*Frederic*), à Budapest.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ❋, à Charmes-sur-Rhône (Ardèche).
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .

SECTION II. — *Mécanique* (10).

ROY (*Louis*-Maurice), ❋, à Toulouse.
THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ❋, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
THULOUP (Émile-Adrien-*Albert*), C. ❋, à Grasse (Alpes-Maritimes).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ❋, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).

MM.

TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ✻, à Rome.
KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), O. ✻, à Lille.
....

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ✻, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløse (Danemark).
RUSSELL (*Henry Norris*), à Princeton (New Jersey).
SHAPLEY (*Harlow*), à Cambridge (Massachusetts).
STØRMER (Fredrik *Carl* Mülertz), à Vestre Aker (Norvège).
STRATTON (*Frederick* John Marrian), ✻, à Cambridge (Angleterre).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Stockholm.
OORT (*Jan* Hendrik), à Leyde (Pays-Bas).
....

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ✻, ✠, à Tananarive.
KOCH (*Lauge*), O. ✻, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ✻, ✠, à Monaco.
MONOD (*André*-Théodore), ✻, à Dakar.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ✻, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), O. ✻, à Strasbourg.
COUTAGNE (*Aimé*), ✻, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

SECTION V. — *Physique* (10).

TOWNSEND (*John* Sealy), ✻, à Oxford (Angleterre).
HULUBEI (*Horia*), O. ✻, à Bucarest.
FORTRAT (*René*-Lucien), ✻, à Grenoble.
HENRIOT (*Émile*-Jean-Charles), O. ✻, ✠, à Boitsfort (Belgique).
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ✻, à Londres.

MM.
FOËX (*Gabriel*-Gustave), ✱, ✠, à Strasbourg.
....
....
....

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

WALDEN (*Paul*), à Gammertingen (Allemagne).
LOCQUIN (Émile-*René*), ✱, à Lyon.
ROBINSON (Sir *Robert*), C. ✱, à Oxford (Angleterre).
BRINER (*Émile*), ✱, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
DESCH (*Cecil Henry*), à Londres.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ✱, à Nancy.
BACKER (*Hilmar Johannes*), à Groningue (Pays-Bas).
ANDRIEUX (*Jean*-Lucien), ✱, à Grenoble.
....

SECTION VII. — *Géologie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ✱, à Liége (Belgique).
DALY (*Reginald Aldworth*), à Cambridge (Massachusetts).
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ✱, à Lille.
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), ✱, à Tananarive (Madagascar).
MORET (*Léon*-Marie-Louis), O. ✱, ✠, à Grenoble.
ROYER (*Louis*-Michel), ✱, à Alger.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
....
....

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

PERRIER DE LA BÂTHIE (Marie-Joseph-*Henri*-Alfred), ✱, à Saint-Pierre-d'Albigny (Savoie).
MERRILL (*Elmer Drew*), à Jamaica Plain (Massachusetts).
BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
LITARDIÈRE (*René*-Jean-Alexandre VERRIET DE), ✱, à Mazières-en-Gâtine (Deux-Sèvres).

MM.

DANGEARD ((*Pierre*-Jean-Louis), O. ☼, ♕, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), ☼, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).
. . . .
. . . .
. . . .

SECTION IX. — *Zoologie* (10).

PEYERIMHOFF DE FONTENELLE (Marie-*Paul* DE), O. ☼, à Paris.
ANCEL (*Paul*-Albert), ☼, à Paris.
BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ♕, à Paris.
POLICARD (*Albert*), O. ☼, ♕, à Paris.
HARRISON (*Ross Granville*), à New Haven (Connecticut).
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
DAVYDOFF (*Constantin*), à Sceaux (Seine).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), ☼, à Toulouse.
DE BEER (Sir *Gavin* Rylands), ☼, à Londres.
. . . .

SECTION X. — *Économie rurale* (10).

TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).
HITIER (*Henri*-Joseph-Robert), G. O. ☼, à Revelles (Somme).
WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ☼, à Amiens.
MIÈGE (*Émile*), O. ☼, ♕, à Rabat (Maroc).
CURASSON (*Georges*-Maurice-Charles), O. ☼, à Poligny (Jura).
GAUSSEN (*Henri*-Marcel), ☼, à Toulouse.
. . . .

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

HOLMGREN (*Israël*), C. ☼, à Stockholm.
REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ☼, à Tanger (Maroc).
BÉRARD (*Léon*-Eugène), C. ☼, à Lyon.
GALLAVARDIN (*Louis*-Bénédict), ☼, à Lyon.
ADRIAN (*Edgar Douglas*), ☼, à Cambridge (Angleterre).

MM.
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ❋, à Lyon.
....
....
....

SECTION XII. — *Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

WESTGREN ((*Arne* Fredrik), à Stockholm.
DEHALU (*Marcel* Jacques Joseph), C. ❋, à Visé (Belgique).
LANGMUIR (*Irving*), à Schenectady (New York).
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
TIMMERMANS (*Jean* Émile Charles), à Boitsfort (Bruxelles).
TISELIUS (*Arne* Wilhelm Kaurin) O. ❋, à Uppsala (Suède).
CHERWELL (*Frederick Alexander* LINDEMANN, Lord), à Oxford (Angleterre).
CASSINIS (*Gino*), à Milan (Italie).
....
....



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 4 JANVIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE, PUIS DE M. ARMAND DE GRAMONT.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Cassis-sur-mer (Bouches-du-Rhône), le 28 décembre 1955, de M. **RENÉ LERICHE**, Membre de la Section de médecine et chirurgie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la présente séance par M. **LOUIS BAZY**.

M. **LOUIS FAGE**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1955.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1956.

Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie. — Les fascicules de l'année 1955 ont paru chaque semaine régulièrement.

Les Tables des tomes 236 et 237 (1er et 2e semestres de l'année 1953) sont parues et ont été mises en distribution. Les Tables du tome 238 (1er semestre de 1954) sont en pages, celles du tome 239 (2e semestre de 1954) sont partiellement composées, celles des tomes 240 et 241 (1955) sont sur fiches.

Le volume des Tables générales pour la période 1941-1955, *Auteurs*, est en préparation.

Notices et discours. — Le tome 3 paraîtra prochainement.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1956 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1955.

Section d'Astronomie. — M. **Jean Chazy**, le 9 mars, à Paris.

Section de Géographie et Navigation. — M. **Emmanuel de Martonne**, le 24 juillet, à Sceaux (Seine).

Section de Géologie. — M. **Albert Michel-Lévy**, le 2 mai, à Paris.

Section d'Économie rurale. — M. **Maurice Javillier**, le 15 juin, à Paris.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. **René Leriche**, le 28 décembre, à Cassis-sur-Mer.

Membres non résidants. — M. **Pierre Teilhard de Chardin**, le 10 avril, à New York;

— M. **Maurice Gignoux**, le 20 août, à Grenoble.

Associés étrangers. — Sir **Alexander Fleming**, le 11 mars, à Londres;

— M. **Albert Einstein**, le 18 avril, à Princeton (New Jersey).

Membres élus depuis le 1er janvier 1955.

Section d'Astronomie. — M. **Georges Darmois**, le 21 novembre, en remplacement de M. **Jean Chazy**, décédé.

Section d'Économie rurale. — M. **René Fabre**, le 23 mai, en remplacement de M. **Albert Demolon**, décédé.

Membres non résidants. — M. **René de Mallemann**, le 28 novembre, à Nancy, en remplacement de M. **Pierre Teilhard de Chardin**, décédé.

Applications de la science à l'industrie. — M. **René Perrin**, le 10 janvier, en remplacement de M. **René Barthélemy**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Théodore de Kármán**, à Pasadena (Californie), le 14 février;

— Sir **Lawrence Bragg**, à Londres, le 14 février ;
— Sir **Harold Spencer Jones**, à Hailsham (Sussex), le 14 mars ;
— M. **Selman A. Waksman**, à New Brunswick (New Jersey), le 14 mars;
— M. **Serge Bernstein**, à Moscou, le 16 mai;
— M. **Bernardo Houssay**, à Buenos Aires, le 16 mai;
— M. **Arthur Holmès**, à Édimbourg (Écosse), le 27 juin;
— M. **David Keilin**, à Cambridge (Angleterre), le 27 juin;

aux huit places créées par le décret du 25 août 1954.

— M. **Ernst Gäumann**, à Zurich, le 14 novembre, en remplacement de M. **Albert F. Blakeslee**, décédé.

— M. **Alfred Blalock**, à Baltimore (Maryland), le 14 novembre, en remplacement de Sir **Alexander Fleming**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Géographie et Navigation. — M. **Emmanuel de Martonne**, mort à Sceaux (Seine), le 24 juillet 1955.

Section de Géologie. — M. **Albert Michel-Lévy**, mort à Paris, le 2 mai 1955.

Section d'Économie rurale. — M. **Maurice Javillier**, mort à Paris, le 15 juin 1955.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. **René Leriche**, mort à Cassis-sur-Mer, le 28 décembre 1955.

Membres non résidants. — M. **Maurice Gignoux**, mort à Grenoble, le 20 août 1955.

Associés étrangers. — M. **Albert Einstein**, mort à Princeton (New Jersey), le 18 avril 1955.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1955 (1).

Pour la Section de Géométrie. — M. **Henri Dulac**, le 2 septembre, à Fayence (Var).

— M. **Hermann Weyl**, le 8 décembre, à Zurich.

(1) La mort de M. **Émile Marchal**, Correspondant pour la Section d'Économie rurale, survenue à Woluwe-Saint-Lambert-Bruxelles, le 17 novembre 1954, n'ayant été signalée à l'Académie que le 21 février 1955, n'a pas figuré sur l'état du 1er janvier 1955.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Eugène Delporte**, le 19 octobre, à Uccle-Bruxelles.

Pour la Section de Physique. — M. **Georges Reboul**, le 22 mai, à Montpellier.

Pour la Section de Chimie. — M. **Charles Courtot**, le 25 février, à Nancy.

Pour la Section de Botanique. — M. **Gustave Nicolas**, le 29 janvier, à Toulouse;

— M. **Paul Becquerel**, le 22 juin, à Évian (Haute-Savoie).

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1955.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Jan Hendrik Oort**, le 6 juin, à Leyde (Pays-Bas), en remplacement de Sir **Harold Spencer Jones**, élu Associé étranger.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Georges Curasson**, le 9 mai, à Poligny (Jura), en remplacement de M. **André Donatien**, décédé;

— M. **Henri Gaussen**, le 27 juin, à Toulouse, en remplacement de M. **Émile Marchal**, décédé.

Pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie. — M. **Jean Timmermans**, le 21 mars, à Boitsfort-Bruxelles, en remplacement de M. **Edwin Hubble**, décédé (1);

— M. **Arne Tiselius**, le 21 mars, à Uppsala (Suède), en remplacement de M. **Manne Siegbahn**, élu Associé étranger;

— Lord **Cherwell**, le 13 juin, à Oxford (Angleterre);

— M. **Gino Cassinis**, le 13 juin, à Milan (Italie);

à deux des places mises à la disposition des deux Sections le 22 février 1954.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Leonard Eugene Dickson**, mort à Harlingen (Texas), le 17 janvier 1954;

— M. **Serge Bernstein**, élu Associé étranger, le 16 mai 1955;

— M. **Henri Dulac**, mort à Fayence (Var), le 2 septembre 1955.

— M. **Hermann Weyl**, mort à Zurich, le 8 décembre 1955.

---

(1) Décision du 20 février 1950.

Pour la Section de Mécanique. — M. **Théodore de Kármán**, élu Associé étranger, le 14 février 1955.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Eugène Delporte**, mort à Uccle-Bruxelles, le 19 octobre 1955.

Pour la Section de Physique. — M. **Robert Andrews Millikan**, mort à San Marino (Californie), le 20 décembre 1953;

— M. **Georges Reboul**, mort à Montpellier, le 22 mai 1955;

— M. **René de Mallemann**, élu Membre non résidant, le 28 novembre 1955.

Pour la Section de Chimie. — M. **Charles Courtot**, mort à Nancy, le 25 février 1955.

Pour la Section de Géologie. — M. **Pierre Pruvost**, élu Membre de la Section, le 24 mai 1954;

— Sir **Lawrence Bragg**, élu Associé étranger, le 14 février 1955.

Pour la Section de Botanique. — M. **Gustave Nicolas**, mort à Toulouse, le 29 janvier 1955;

— M. **Paul Becquerel**, mort à Évian (Haute-Savoie), le 22 juin 1955;

— M. **Ernst Gäumann**, élu Associé étranger, le 14 novembre 1955.

Pour la Section de Zoologie. — M. **David Keilin**, élu Associé étranger, le 27 juin 1955.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Selman A. Waksman**, élu Associé étranger, le 14 mars 1955.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — Sir **Alexander Fleming**, élu Associé étranger, le 15 février 1954;

— M. **Auguste Lumière**, mort à Lyon, le 10 avril 1954;

— M. **Bernardo Houssay**, élu Associé étranger, le 16 mai 1955.

Pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie. — Deux des places mises à la disposition de ces Sections le 22 février 1954 restent à pourvoir.

M. **Louis Fage**, Président sortant, s'exprime en ces termes :

A cette sèche énumération, je désire ajouter quelques mots.

Vous avez pu remarquer que la couverture et l'emballage d'expédition des *Comptes rendus* ont été renforcés, et que, de ce fait, notre publication

arrive en meilleur état dans les Bibliothèques où les chercheurs ont à les consulter.

Cette amélioration est due, pour son origine, à la Direction des Relations culturelles au Ministère des Affaires Étrangères qui avait appelé notre attention sur son utilité et qui, pour l'année 1954, a versé à notre Éditeur l'indemnité compensatrice nécessaire.

L'amélioration a pu être maintenue en 1955 grâce à une majoration de la subvention que nous réserve le Centre National de la Recherche Scientifique.

C'est aussi grâce à celui-ci que, depuis quelques semaines, la limite de longueur des Notes a pu être relevée d'une manière appréciable.

Pour ces deux améliorations, je me permets d'exprimer notre reconnaissance à M. de Bourbon-Busset, Directeur des Relations culturelles au Ministère des Affaires Étrangères et à notre Confrère, M. Gaston Dupouy, Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique.

Messieurs,

Au moment où je vais quitter le fauteuil de la Présidence, je tiens à vous remercier encore de votre bienveillance qui fait que je conserverai de cette année le plus agréable souvenir. Je n'ose espérer — et ce serait cependant mon vœu le plus cher — qu'il en sera de même pour vous.

Du poste où vous m'aviez placé, il m'a été donné de participer plus directement à nos travaux et de voir de plus près le labeur accompli par nos Secrétaires perpétuels et je puis vous affirmer que notre reconnaissance ne sera jamais assez grande envers eux.

Mes remercîments vont aussi à M. et Mme Gauja et à leurs collaborateurs qui assurent avec ponctualité et méthode le fonctionnement quotidien de notre Académie.

Il est réconfortant de pouvoir compter sur tant de dévouement pour assumer une tâche que le développement de nos publications, en particulier, rend de plus en plus lourde.

Nous pouvons compter aussi sur celui de mon successeur, M. Armand de Gramont que les éminentes qualités de savant et la souriante autorité ont désigné à vos suffrages. Et puisque notre Bureau sera complété par la présence de notre Confrère Léon Binet, qui joint à beaucoup d'autres les qualités d'un parfait administrateur, je suis certain que se réaliseront les vœux que je forme pour la prospérité de nos travaux académiques, au cours de cette année 1956.

En prenant la Présidence, M. **Armand de Gramont** s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

Je suis certain d'être votre interprète en remerciant M. Louis Fage au moment où il quitte la présidence de notre Compagnie.

En dehors des séances de l'Académie, il a pris une part active aux réunions de la Commission administrative; c'est là qu'on se rend compte de la tâche assumée par nos Secrétaires perpétuels : MM. Louis de Broglie et Robert Courrier; ils ont à résoudre de nombreux problèmes dont on réalise l'importance quand on voit le travail effectué par la Commission. Ils doivent de plus surveiller de près l'ordonnance des *Comptes rendus* qui augmentent sans cesse de volume, montrant d'ailleurs ainsi l'activité croissante de la recherche scientifique en France. C'est votre reconnaissance unanime que je leur exprime aujourd'hui.

Je n'aurai garde, par ailleurs, d'oublier les membres de notre personnel dont le dévouement vous est connu et de remercier de leur aide constante Mme Gauja et son mari dont les mérites ont été récemment évoqués ici même.

Je suis heureux d'accueillir notre Confrère M. Léon Binet, l'éminent biologiste que vous avez appelé à la Vice-Présidence, l'animateur de cette nouvelle Faculté de Médecine, qui est déjà le siège d'une féconde activité et qui fait l'admiration des nombreux visiteurs qu'elle attire.

L'an passé, M. Louis Fage s'étonnait ici même du « peu de place que tient notre Académie dans les Conseils du Gouvernement ». M. Fage développait ce thème dans sa prise de séance à l'Académie Royale de Belgique : il considérait d'une façon générale le rôle des Académies comme celui d'une « Chambre de réflexion, appelée à donner des avis sur des questions graves dont le thème est déjà élaboré et sur lesquelles elle doit se pencher avec la plus grande attention ». Il estimait que c'est à ces Académies « que les gouvernements devraient finalement recourir pour les éclairer sur les réformes qu'ils projettent, les avertir des incidences, des conséquences de leurs décisions ». Or, notre Compagnie représente par ses différentes sections toutes les branches de l'activité scientifique, et nous savons que ses décisions sont prises sans passion, avec l'unique désir du développement de la Science et le souci de la grandeur de notre pays.

J'espère donc que les vœux formulés par M. Fage et qui ont certainement votre accord, seront entendus en haut lieu.

En vous remerciant encore, mes chers Confrères, de l'honneur que vous m'avez fait en m'appelant à ce bureau, je vous invite à reprendre le cours de nos travaux.

Je donne la parole à M. **LOUIS BAZY** pour la lecture de la Notice nécrologique sur M. **RENÉ LERICHE.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur René Leriche,
par M. **Louis Bazy**.

Lorsque le 4 juin 1945 vous avez appelé parmi vous **René Leriche**, votre choix reçut l'approbation unanime, non seulement des chirurgiens de France, mais encore de tous ceux qui, au delà de nos frontières, l'avaient approché ou s'étaient imprégnés de ses idées. Aujourd'hui, à l'annonce de sa mort, c'est un sentiment, également universel d'affliction, qui envahit tous ceux à qui, depuis tant d'années, il servait de modèle et de guide.

La vie de René Leriche fut un bel exemple d'unité dans la diversité. Il était né à Roanne le 12 octobre 1879 d'une vieille famille de la région lyonnaise. Il nous a révélé lui-même que, durant son enfance et son adolescence, il ne se sentait nullement attiré par les choses de la médecine. Comme beaucoup d'êtres doués d'une très vive imagination, annonciatrice de l'esprit créateur qu'ils manifesteront plus tard, il était possédé par le goût de l'aventure. Il espérait pouvoir le satisfaire en devenant officier, ce qui lui permettrait, pensait-il, d'aller explorer les terres inconnues d'Afrique. Mais il n'aimait pas les mathématiques et c'est peut-être pour cela qu'un beau jour et sans que personne eut pesé sur sa décision, il écrivit à ses parents qu'il avait changé d'idée et qu'il voulait être chirurgien. Ce faisant, peut-être ne faisait-il qu'obéir à une vocation née d'une longue hérédité chirurgicale. Son grand-père paternel était en effet déjà chirurgien à Lyon où il occupa une place éminente. Un de ses fils se consacra lui aussi à la chirurgie et il l'exerça avec honneur à Mâcon. D'autres ascendants de René Leriche occupèrent dans la médecine des places honorables et, notamment, l'un d'eux — élève de Louis, qui s'illustra au XVIIIe siècle comme secrétaire perpétuel de l'Académie de Chirurgie, et de Dupuytren — mourut à l'âge de 97 ans. C'est lui qui avait prédit à Leriche après lui avoir palpé les bosses frontales et quand il n'avait encore que 5 ou 6 ans qu'il serait chirurgien.

Il le fut, en effet, et vous savez avec quel éclat. Interne des hôpitaux de Lyon en 1902, il devenait agrégé de la Faculté de Médecine en 1910 et s'attacha à deux Maîtres de l'École Lyonnaise, ennemis comme lui de tout conformisme et qui, l'un et l'autre, exercèrent sur lui une influence durable.

Le premier fut Poncet, esprit original et brillant, auteur de conceptions

très neuves sur les manifestations articulaires de la tuberculose et avec lequel il écrivit deux volumes intitulés : *La tuberculose inflammatoire et le rhumatisme tuberculeux.*

Le second fut Jaboulay, très jeune professeur, doué d'une riche imagination et d'une virtuosité opératoire peu commune. C'est lui qui initia Leriche à la chirurgie des vaisseaux et à celle encore bien mal connue du grand sympathique.

L'un et l'autre moururent en 1913, le premier chargé d'années, le second en pleine force de l'âge. Mais l'on peut dire que c'est encore imprégné de leur enseignement que René Leriche aborda les tâches nouvelles et démesurées que la guerre de 1914 imposa aux chirurgiens qui n'y étaient guère préparés. C'est dans des circonstances aussi grandioses et aussi tragiques que les hommes d'action, à l'esprit novateur peuvent le mieux donner toute leur mesure. Bien des travaux de Leriche et non des moins importants, tels que ceux qui ont trait à la physiologie pathologique du tissu osseux et à celle des artères, sont nés du choc imposé à la sensibilité et à l'imagination de Leriche par les événements de la première guerre mondiale. Mais celle-ci fut aussi pour René Leriche l'occasion de déployer, outre ses qualités de chirurgien, ses dons d'enseigneur et d'organisateur de la recherche scientifique en équipe. En effet, après avoir servi à Paris dans divers hôpitaux où les résultats qu'il obtenait ne tardèrent pas à lui créer une grande réputation, il fut appelé par Claudius Regaud, Lyonnais comme lui, à participer avec Lecène, Roux-Berger et nos confrère et collègue, Guillain et Policard au fonctionnement du centre d'instruction de Bouleuse, situé dans la région de Reims. Ce centre destiné à fixer les règles de la chirurgie de guerre, à créer une unité de doctrine, à suppléer à l'inexpérience de tous ceux qui n'avaient pas encore pris conscience de la dure réalité des champs de bataille, remplit magnifiquement son rôle. Notamment, lorsque la jeune armée américaine débarqua sur le sol français, c'est là que les chirurgiens américains vinrent accomplir des stages d'instruction et c'est là que se nouèrent les liens qui devaient unir si solidement René Leriche à ceux qui étaient ou devinrent les plus illustres représentants de la chirurgie des États-Unis.

Le succès de l'enseignement ainsi distribué, le souvenir des heures rendues fécondes par le travail fait constamment en commun demeurèrent si vivants dans la mémoire de ceux qui en avaient été les bénéficiaires que lorsqu'en 1924, par suite de la disparition prématurée de son titulaire, le Professeur Sencert, une des chaires de clinique chirurgicale de la Faculté de Médecine de Strasbourg devint vacante, c'est tout naturellement vers René Leriche qu'on se tourna pour la lui confier. A 45 ans il était pourvu d'un admirable instrument de travail à la mesure de ses moyens. Pendant huit ans il donna à cette chaire une extraordinaire impulsion et c'est de tous les coins du monde qu'affluèrent tous ceux

qu'attirait la solide renommée de René Leriche et qui étaient avides de se presser à ce foyer dont ils attendaient chaleur et illumination.

En 1932, Leriche se fit transférer à la Faculté de Lyon. Mais n'ayant pas réussi à y reconstituer les importants moyens de travail dont il disposait à Strasbourg et la chaire qu'il avait occupée dans cette ville s'étant trouvée de nouveau vacante, il en reprit possession en 1934 jusqu'au jour où le Collège de France lui confia la suppléance puis la succession de Charles Nicolle, ce qui lui permit, comme l'a dit un de ses amis, « d'agrandir la portée de son message » et de nous confier dans une série de beaux volumes la totalité de sa pensée scientifique.

Tout en occupant ces importantes fonctions et à leur occasion, René Leriche a en effet accompli une œuvre immense dont on ne sait s'il faut en admirer le plus l'originalité ou la fécondité mais qui, dans sa diversité, a toujours été guidée par un seul et unique principe que Leriche a ainsi défini lui-même : « L'homme malade nous apparaît en dehors de tout geste ou souci de bon Samaritain (mais à leur occasion même) comme un objet de connaissance physiologique mis sous nos yeux par la nature ou par nos thérapeutiques. »

Précisant encore davantage sa pensée directrice, Leriche, inaugurant son enseignement au Collège de France affirme « son intention de continuer à considérer la chirurgie, en dehors de son objectif humain, comme une discipline de la connaissance, comme un moyen d'analyse expérimentale offert par la thérapeutique » auquel il veut donner pour objet la physiologie pathologique tissulaire. Il s'attachait ainsi à la connaissance pour la connaissance et, bien qu'il fut un habile et ingénieux expérimentateur, il réagissait contre une certaine science qui « bannit l'homme comme objet d'observation ». Il estimait que « nous manquons d'une physiologie proprement humaine qui soit la base de la future physiologie de l'individu qu'il nous faudra bien faire un jour, corrigeant par l'observation humaine, là où c'est possible, ce que la recherche sur les animaux a de trop rigidement expérimental et de totalitaire, alors que tant de choses nous séparent du cobaye, du rat et du chien ». Mais l'on trahirait la pensée de Leriche si l'on n'ajoutait pas avec lui : « Ce qui me paraît essentiel, ce n'est pas de faire de l'expérimentation, mais d'avoir l'*esprit de curiosité* et l'*esprit expérimental.* »

C'est ainsi que Leriche a établi les bases de la chirurgie physiologique qui occupa toute sa vie et à laquelle il a consacré son dernier Ouvrage paru en 1955 sous le titre : *Bases de la chirurgie physiologique. Essai sur la vie végétative des tissus.* L'œuvre entière de René Leriche s'y trouve résumée ainsi que le programme qu'il s'était tracé.

Ce programme, si ambitieux qu'il apparaisse, René Leriche l'a rempli avec bonheur. Doué d'une puissante imagination, ému des excès d'une certaine chirurgie purement mécanicienne, il a engagé notre art dans des

voies nouvelles, l'écartant résolument des opérations mutilantes pour le tourner vers une chirurgie fonctionnelle, plus difficile d'interprétation, mais combien plus riche de promesses. Certes, quand on est un novateur, on peut être amené à mettre en avant certaines hypothèses qui risquent de n'être pas admises de tous et Leriche le savait mieux que personne qui présentait son dernier Ouvrage comme un « Essai écrit pour suggérer ». Mais même quand il provoquait la contradiction, Leriche contraignait ses opposants à mieux se poser le problème, à réfléchir, à sortir des chemins traditionnels et, à ce point de vue, il a, sans doute, rendu autant de services que par les vérités incontestables en présence desquelles il nous a placés. Bref il fut le Maître à penser de toute une époque de la chirurgie.

Il a eu encore le mérite de montrer que derrière toute la discipline qu'exige la physiologie pathologique chirurgicale telle qu'il la concevait apparaît une conception véritablement humaine de la maladie et c'est ainsi, qu'élargissant le champ de sa pensée, il a été conduit comme tous les grands biologistes, comme Claude Bernard, comme Pasteur, comme Charles Richet et aussi comme son prédécesseur dans la Chaire de Médecine du Collège de France, Charles Nicolle, à aborder le côté purement intellectuel et l'on peut bien dire philosophique de son art et il a traduit ses préoccupations dans son discours de Président du Congrès français de Chirurgie de 1933, dans ses *Leçons sur la position de la chirurgie en face de l'expérimentation* et dans trois Ouvrages dont les titres seuls sont bien évocateurs : *La chirurgie à l'ordre de la vie*; *La chirurgie à l'ordre de l'intelligence* et enfin *Philosophie de la chirurgie*.

Les travaux de René Leriche sont si nombreux et si variés qu'il serait bien présomptueux de vouloir en quelques lignes en fournir une image suffisante et digne de leur importance. Par bonheur la nomination de René Leriche au Collège de France lui permit, pour notre plus grand profit, de faire le rassemblement de toutes les idées qu'il avait développées au cours de trente années de recherches de physiologie pathologique chirurgicale menées avec une rigueur sans défaillances.

Toutes les leçons du Collège de France donnèrent lieu chaque année à la publication d'un livre et c'est ainsi que nous possédons : *La chirurgie de la douleur; Physiologie et pathologie du tissu osseux; Physiologie pathologique et chirurgie des artères; Physiologie pathologique des maladies de la vaso-motricité et leur traitement; Physiologie pathologique des maladies de la thrombose artérielle et leur traitement.*

Dans cette somme immense de travaux, il faut, je le crois, faire une place à part à tous ceux que Leriche a consacrés à la douleur. Ayant observé que la plupart des phénomènes douloureux pathologiques prennent origine en dehors des récepteurs de la sensation de contact, Leriche a pu, par la chirurgie, faire la preuve qu'elle naît souvent à la suite de troubles de la vaso-motricité et d'actions endocriniennes.

En provoquant opératoirement des états physiologiques inverses de ceux de la condition pathologique, il a pu agir sur un grand nombre de syndromes douloureux rebelles, sans interrompre les voies de la conduction sensitive. C'est ainsi qu'il a mis successivement en œuvre la sympathectomie péri-artérielle qui date de 1913, la section des rameaux communicants, l'anesthésie des ganglions sympathiques puis leur ablation, notamment celle du ganglion stellaire, la section du nerf splanchnique, du nerf vertébral, enfin celle des nerfs du plexus cardiaque.

Mais en s'attaquant ainsi par l'intermédiaire du sympathique à la douleur, il a du même coup créé une chirurgie de la vaso-motricité. Ainsi on peut rétablir ou augmenter la circulation dans certains territoires organiques et, de la sorte, agir sur les plaies atones et réactiver les glandes endocrines.

On se plaisait à qualifier Leriche de chirurgien de la douleur et il en était très fier. Quel beau titre, en effet ! Il suppose chez l'homme de science un esprit d'observation inlassablement aiguisé, une patience sans bornes et, chez l'homme tout court, beaucoup de bonté, de sympathie intelligente et vraie pour l'homme qui souffre, beaucoup de douceur dans les paroles et dans les gestes, beaucoup d'humanité en un mot. C'est par sa profonde humanité que René Leriche s'attacha avec les liens de la plus solide affection, les malades reconnaissants et les amis admiratifs.

Les chirurgiens du monde entier lui avaient témoigné leur estime de toutes les manières et, en particulier, par des titres honorifiques, académiques ou universitaires. Beaucoup lui avaient demandé de tenir leur chaire pendant un certain temps. René Leriche avait surtout été honoré en France en recevant de l'Académie de Chirurgie la médaille Lannelongue décernée tous les cinq ans par un Jury International au chirurgien dont les travaux ont le plus contribué aux progrès de la chirurgie et, en Angleterre, en se voyant attribuer la médaille Lister par le Collège Royal des Chirurgiens. Plus récemment en Argentine, il était devenu le premier titulaire du Prix Peron destiné à récompenser une œuvre ayant grandement servi les intérêts de l'humanité. Il s'était empressé de donner à l'Académie de Chirurgie une part très importante de ce prix afin de constituer tous les deux ans une bourse de voyage qui permettrait à deux jeunes chirurgiens des hôpitaux de Paris et de Lyon de se rendre alternativement en Argentine pour y étudier les méthodes chirurgicales de ce pays. Ainsi jusqu'au bout, Leriche aura-t-il continué cette œuvre qui tint une place essentielle dans sa vie et qui a consisté à établir entre les chirurgiens de tous les pays du monde une collaboration propice à la fois aux progrès de notre art et au maintien de la paix.

Une notice consacrée à la vie et aux travaux de René Leriche ne serait pas complète si elle n'évoquait la figure de Mme le Docteur Leriche. Celle-ci

fut, en effet, la constante collaboratrice, mieux l'associée, de René Leriche. Elle facilita sa tâche en la préparant matériellement, en rassemblant la documentation, notamment par ses traductions étrangères, en ouvrant enfin avec une large et souriante hospitalité les portes de son foyer. L'Académie compatit de tout cœur à sa douleur et tient à lui adresser avec ses bien profondes condoléances l'hommage de sa très respectueuse sympathie.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action de la lumière sur les solutions aqueuses des dérivés dipyridinés-cis tétrachlorés de l'iridium et du rhodium.* Note (*) de M. **Marcel Delépine.**

Comme dans le cas de l'iridium dipyridino-trans tétrachlorure de potassium, la lumière provoque chez le composé cis la formation d'un dérivé aquo-dipyridiné trichloré isomère de celui qui avait été obtenu par chauffage. A l'obscurité, même après 20 ans, cette décomposition n'a pas eu lieu. Le rhodium dipyridino-cistétrachlorure de potassium donne lieu aussi à une décomposition photochimique.

Dans des publications antérieures, j'ai établi l'existence de deux Iridium-III dipyridino-tétrachlorures $[IrPy_2Cl_4]$ M cis et trans dipyridinés ([1]). Le chauffage de leurs solutions conduit aux iridium aquo-dipyridino-trichlorures $Ir(OH_2)Py_2Cl_3$ ([2]) que nous appellerons plus brièvement aquo ; le phénomène consiste en une expulsion de chlorure ClM et en son remplacement par une molécule d'eau. Dernièrement ([3]), j'ai constaté sur le dérivé trans que la lumière solaire (ou celle d'une ampoule électrique) déterminait sur la solution aqueuse une transformation semblable à celle de la chaleur, tandis qu'à l'obscurité, même après 15 ans, la décomposition était nulle (ou à peu près). Il avait été ajouté quelques mots relatifs au composé rhodié correspondant.

Le présent travail, continuation du précédent, concerne les dérivés cis dipyridinés. Il y a quelques différences intéressantes dans le comportement des deux isomères.

Cas de $[IrPy_2Cl_4]K + OH_2$ cis. — Représentons l'ion $[IrPy_2Cl_4]$ par le schéma octaédrique où les sommets non marqués Py sont substitués par Cl.

Lors de la décomposition du complexe trans (I), il ne peut y avoir qu'un seul dérivé aquo (II), les quatre sommets 2.3.4.5. étant équivalents. Pour le complexe cis (III), deux sont possibles, suivant que la molécule d'eau se situe sur un sommet à l'opposé d'une des deux molécules de pyridine (IV), ou sur un sommet de façon à garnir la face de l'octaèdre contenant les deux molécules de

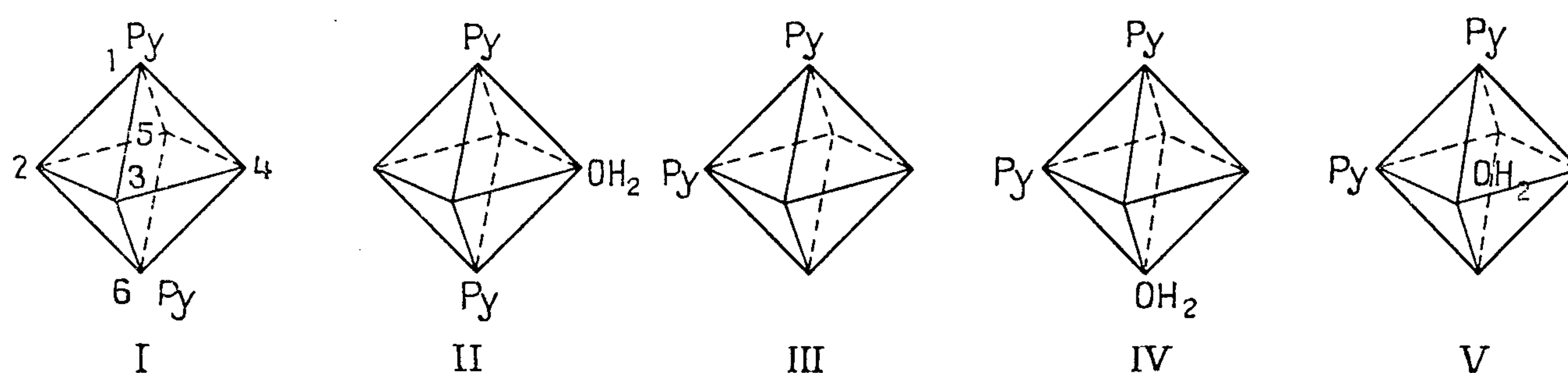
(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1075 et 1211 ; *Ann. Chim.*, (9), 19, 1923, p. 5 et 145.

([2]) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1373 ; *Ann. Chim.*, (11), 4, 1935, p. 271.

([3]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2468.

pyridine (V). Il se trouve que l'irradiation, conformément à ces possibilités, conduit pour le dérivé trans à un isomère différent de celui préparé antérieurement à chaud (à 100° ou à l'autoclave). Pour le moment, il ne m'est pas possible de dire à laquelle des deux formules IV ou V on doit rapporter les deux isomères obtenus. On le démontrerait en considérant que V est dissymétrique et peut exister sous forme optiquement active.



Pour apprécier la marche de la décomposition photochimique, on opère comme avec le sel trans, c'est-à-dire que l'on examine si la solution précipite encore par le chlorhydrate de pyridine. Je rappelle que le dipyridino (cis) tétrachlorure de pyridine se dissout dans 65 parties d'eau à 18° et l'aquo préparé à chaud dans 130 environ. Comme on part d'une solution à 1/30, il devrait donc y avoir précipitation de l'aquo s'il était le même que celui déjà connu. Tant qu'il y a précipitation par le chlorhydrate de pyridine la transformation n'est pas achevée. Ceci étant, voici ce qui fut observé.

Après exposition pendant deux journées (de très bon soleil) la solution à 1/30 du sel orangé cis$[IrPy_2Cl_4]K + OH_2$, devenue un peu plus claire, ne précipitait plus par l'addition de chlorhydrate de pyridine à 1/10 ; pour plus de sûreté, on continua l'insolation pendant deux autres jours (ordinairement, il faut plus de temps, suivant l'ardeur du soleil). Une constatation immédiate découle de l'opération ; lors de la préparation à chaud, la solution aqueuse déposait à froid une cristallisation assez abondante, tandis qu'ici il n'y a pas de dépôt.

Pour extraire le nouveau produit, on répartit le liquide insolé dans de larges cristallisoirs sur une épaisseur d'un centimètre ou deux et laisse évaporer sur une surface chauffée à 40° au maximum. Après concentration au quart du volume primitif, la solution refroidie laisse déposer de belles lamelles jaune orangé, très brillantes (50 %) ; l'eau-mère, concentrée davantage, en donne encore un peu. On les fait recristalliser en les dissolvant à chaud *très rapidement* dans 5 fois leur poids d'eau ; on peut aussi effectuer les concentrations sous cloche en présence d'acide sulfurique.

Propriétés. — Le produit obtenu par insolation se présente en lamelles minces, brillantes, rectangles, parallélogrammes ou hexagones, de couleur jaune orangé, solubles dans environ 30 parties d'eau à la température ordi-

naire, beaucoup plus solubles à chaud, bien solubles dans l'alcool méthylique, l'acétone, moins dans le chloroforme, extrêmement solubles dans un mélange à volumes égaux de chloroforme et d'alcool méthylique. Par exemple, on peut dissoudre 1 g dans 2,5 cm^3 du mélange; il y a toutefois après quelque temps une cristallisation dont la nature n'a pas été recherchée. L'éther, le benzène, l'éther de pétrole le dissolvent à peine.

L'analyse du produit séché à l'air conduit à la formule $Ir(OH_2)Py_2Cl_3+2OH_2$. Trouvé % : Ir 37,75; Cl 21,00; aq. à 100°, 7,2; à 150°, 10,8. Calculé (avec Ir 193,1) : Ir 37,74; Cl 20,81; 2 aq., 7,04; 3 aq., 10,55. Quand on fait perdre 3 aq. à 150° les cristaux deviennent plus foncés et perdent leur solubilité dans l'eau et les alcalis, par suite de leur transformation en polymère $(IrPy_2Cl_3)_n$.

La solution aqueuse est nettement acide, comme celle du produit fait à chaud; on trouve pour des solutions à 1/150, soit M/76, pH 4,4 pour l'aquo préparé par insolation et 5,4 pour celui préparé à chaud. L'ammoniaque et les alcalis dissolvent facilement ce complexe; l'addition d'un acide le reprécipite des dites solutions .

Si l'on chauffe une solution aqueuse du nouvel aquo-dérivé on le change en l'ancien; une solution à 3 % portée à l'autoclave à 130° cristallise par refroidissement, l'ancien n'étant soluble qu'à 0,8 % environ. On s'assure de la nature du produit de transformation en en faisant le dérivé argentique qui cristallise en longues aiguilles ([2]).

Le dérivé aquo insolé donne, comme l'ancien, des combinaisons argentiques. On s'est contenté d'en préparer une, cristallisée, par évaporation d'une solution composée de 1 g de complexe en 20 g d'eau, avec 25 cm^3 de NO_3Ag N/10 et 2 cm^3 d'ammoniaque; cette solution abandonnée à l'air à l'obscurité dépose, par départ de l'ammoniaque, des cristaux dont l'analyse correspond à la composition $[Ir(OH)Py_2Cl_3]Ag$. Trouvé % : Ir 32,74; Ag 18,60; Cl 19,37 au lieu de Ir 33,15; Ag 18,52; Cl 18,26.

A propos de l'insolation, comme la température de la solution atteignit (aux beaux jours) 35 à 40°, on pourrait craindre que cette élévation de température participât à la transformation. Il est absolument certain que la lumière domine largement le phénomène : une solution à 1/30e chauffée à 39° pendant 360 h dans une étuve obscure précipitait toujours abondamment par le chlorhydrate de pyridine, c'est-à-dire que si transformation il y avait eu elle était bien faible.

Une autre expérience fut exécutée à 90°; la décomposition à cette température est lente et différente de celle à la lumière; après 80 h, la solution avait déposé d'abondants cristaux tout en précipitant encore le chlorhydrate de pyridine; il fallut environ 180 h au total pour qu'il n'y eût plus de précipitation; pour 1 g, il s'était déposé 0,60 g de cristaux alors que par irradiation solaire la solution restait limpide. L'explication de ces différences est bien simple : puisque l'aquo formé à la lumière se transforme par la chaleur en l'ancien fait à chaud, il y a lieu d'admettre que le terme initial est le même qu'en présence de la lumière, mais qu'en raison de l'action prolongée de la chaleur à 90°, il s'est transformé en l'isomère ancien et comme celui-ci est moins soluble, il se sépare. (On a vérifié que ce dépôt donne le sel d'argent en longues aiguilles décrit antérieurement) ([2]).

Conservation à l'obscurité. — Une solution de sel de potassium datant d'août 1941, précipitait encore par le chlorhydrate de pyridine en juin 1955. Une autre, datant d'avril 1935 (donc vieille de 20 *ans*), précipitait également très abondamment. Pour montrer qu'elle n'avait pas perdu ses propriétés initiales, on en exposa au soleil, en août 1955; après 3 jours d'insolation elle ne précipita plus. Cette antithèse fait ressortir l'action de la lumière.

Il a été constaté que l'illumination par une ampoule d'éclairage électrique est également efficace, durée mise à part.

Rhodium dipyridino (cis) tétrachlorure de potassium. — $[Rh\,Py_2\,Cl_4]K + OH_2$. Comme il était à prévoir, ce sel est moins stable que son correspondant iridié. Après 2 jours le produit insolé ne précipite plus par le chlorhydrate de pyridine, la solution étant devenue un peu plus claire et laissant par évaporation des cristaux assez semblables à ceux du dérivé iridié.

L'effet photochimique ressort de ce que, à l'obscurité, après 4 mois, la solution précipitait encore par le chlorhydrate de pyridine; mais après 8 mois, elle ne le faisait plus. Autrement dit la solution, même à l'obscurité, se décompose. Ces recherches sur le composé rhodié n'ont pas été poussées plus loin.

GÉOLOGIE. — *Sur les dislocations de la zone du Flysch au Nord et à l'Est de Tende.* Note de MM. Paul Fallot et Marcel Lanteaume.

Conti et Rovereto [1] ont apporté de précieuses données sur les massifs du Besimauda et du Marguareis qu'ils attribuent aux parties frontales de la nappe du Grand-Saint-Bernard. Ils ont distingué en avant de cette grande unité des « écailles parautochtones » qui viennent à l'Ouest s'appuyer contre la terminaison orientale du Massif ancien de l'Argentera et au Sud-Est reposer sur l'autochtone de son enveloppe sédimentaire. Les lignes générales de cette constitution géologique sont bien figurées sur la carte au 1/100 000e italienne (feuille Demonte), mais les détails n'en ont pas été analysés.

Levant au 1/20 000e les feuilles Viève et Tende de la Carte géologique de la France au 1/50 000e nous avons étudié ces écailles d'abord sur territoire français puis vers le Nord en Italie. Il résulte de ces travaux une première série de données nouvelles.

La série inférieure comportant de l'autochtone et du parautochtone est constituée par le gneiss et le Permien de l'Argentera ennoyés au Sud-Est vers Tende et Saint-Dalmas, puis par une série plus ou moins

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) S. Conti e G. Rovereto, *Atti della accademia nazionale dei Lincei*, série VIII, vol. 3, Sezione II*a*, fasc. 3, 1951, p. 43.

décollée comportant du Trias, un Jurassique incomplet terminé par le Tithonique zoogène, un Néocomien incomplet, l'équivalent réduit et stérile des grès verts albo-cénomaniens connus plus à l'Ouest (2), un Sénonien pélagique puissant de 4 à 500 m. Le Lutétien transgressif est en grès argilo-calcaires sombres à *N. aturicus*, il passe vers le haut à un horizon marno-calcaire jaunâtre que nous avons attribué au Priabonien, suivi enfin d'un Flysch noir armé de bancs de grès identiques à ceux d'Annot. Entre le Fort Taborde et le Col de Tende ces grès soulignent des plis vigoureux axés Nord-Nord-Ouest-Sud-Sud-Est. C'est sur ces assises que reposent des imbrications repérées sur territoire français du Col de Tende à Colle Ardente (Est de la Brigue), mais qui s'étendent très largement en Italie.

Nous y distinguons les unités suivantes, bien visibles dans le bassin du Rio Freddo, entre le Col de Tende et le Mont Bertrand.

I. Sur le Flysch autochtone ou parautochtone vient une première série, comportant à sa base des lambeaux de cargneules (Col de Tende-Mont Pépin) et de Jurassique, mais dont l'essentiel est formé de Flysch noir. Contrairement à ce qui se passe dans la série subordonnée, ce Flysch débute déjà au Lutétien supérieur par des bancs à grandes Nummulites qui admettent à leur base des grès arkosiques à galets de roches cristallines anciennes, directement transgressifs ici sur le Jurassique et sans intercalation de Sénonien.

Le Bartonien ni le Priabonien ne sont individualisés mais existent vraisemblablement dans le Flysch noir qui est très épais.

Entre le Mont Pépin et le Col de Tende, le Jurassique chevauchant passe dans le versant italien mais n'y forme pas d'affleurement continu. Nos investigations, limitées aux abords immédiats de la frontière, laissent prévoir qu'il y est brisé en deux ou trois imbrications de détail noyées dans le Flysch.

Si le Jurassique de la base de l'unité est en masses assez importantes au Fort Haut du Col de Tende et au Fort Pépin, plus à l'Est, entre le Mont Pépin et le Rio Freddo (Camp Boaire) il se débite en quatre minces lames pendant à 30° vers le Nord-Est, séparées les unes des autres par du Lutétien et même par d'étroits coussinets de Sénonien broyé.

Le Jurassique disparaît plus à l'Est et l'écaille ne comporte plus que du Sénonien réduit et du Lutétien, jusqu'à 1 km au Nord du Col de la Crocette par où l'on passe dans le Bassin de la Brigue.

II. Sur le Flysch noir assez peu gréseux de l'écaille du Mont Pépin

---

(2) FALLOT et FAURE-MURET, *C. R. Collaborateurs*, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° 241, 1954, p. 283.

vient une nouvelle série à dominante de Flysch, mais qui diffère à son tour de la précédente.

Sa base est jalonnée selon les points par des masses réduites de Jurassique, des lentilles de Sénonien écrasé, enfin par du Lutétien supérieur terminal qui, cette fois-ci, est en calcaires bleus à *Nummulites millecaput*, *Discocyclina chudeaui*, *D. nummulitica*, *Asterodiscus stellatus*, *A. taramellii* et *Sphærogypsina* sp., selon Mme Neumann. Le Flysch noir fait suite à ces calcaires à la base desquels n'existent pas de galets de roches cristallines anciennes.

Vers le Sud-Est, le Jurassique n'apparaît que sous forme de rares paquets disjoints; dans le versant Sud de la crête frontière au Sud de la Cime du Bec et au piton coté 2053. Plus au Sud-Est les jalons du contact basal de l'unité II sont uniquement formés par les calcaires bleus lutétiens, avec lames locales de Sénonien, jusqu'à Riou Frei supérieur puis, versant gauche du Rio Freddo jusqu'à Cravalune et à la roche fortifiée 1828 d'où ils se poursuivent par la barre de la Roche Falconare aux flancs Sud-Ouest et Sud du Mont Bertrand. Le Lutétien bleu y supporte un Flysch noir mince et peu gréseux.

C'est dans la partie centrale de la feuille de Viève 5-6 que sont le mieux différenciées et qu'il faut décrire les unités suivantes dont les prolongements orientaux feront l'objet d'une Note ultérieure.

III. Il s'agit d'abord d'un paquet de Sénonien et de Néocomien écrasés, replissés, qui sont en ordre tantôt normal, tantôt renversé. Ce copeau de charriage de 30 à 40 m de puissance apparaît au droit de la roche fortifiée 1828 et se prolonge vers le Sud-Est jusqu'au-delà de Chambeuil.

IV. Il est dominé par une barre de calcaire jurassique qui débute en contre-bas des roches cotées 2011, dans l'arête montant de 1828. Ce calcaire forme une falaise de 30 à 50 m de haut au pied du Mont Bertrand et se poursuit par l'amont de Chambeuil pour passer, plus à l'Est, au-dessous de la Cabane de la Mule. Sa série apparemment normale se complète localement à sa base par des masses de cargneules. Elle forme une lame indépendante charriée sur le copeau de Crétacé ou, lorsqu'il manque, sur le Flysch noir subordonné.

V. C'est sur cette quatrième unité tectonique que repose le Flysch complexe du Mont Bertrand, comportant des couches à Helminthoïdes et affecté de plis couchés vers le Sud-Ouest. Il paraît tectoniquement indépendant et forme ainsi une dernière unité qui est limitée, plus au Nord, par une zone d'intenses écrasements.

Vers l'Ouest, les écailles III et IV perdent leur importance. La lame jurassique disparaît et le Flysch du Mont Bertrand tend à reposer directement sur celui de l'écaille de Riou Frei. Très localement s'intercale un peu de Sénonien écrasé attribuable à l'unité III, notamment dans la

vallée du Rio Freddo à l'amont de Riou Frei supérieur. Plus à l'Ouest encore, après un long espace où ne règnent que les Flyschs mêlés, l'on retrouve au sommet coté 2271 à l'Ouest de la Cime du Bec des paquets de Sénonien et de Lutétien qui sont associés mécaniquement à des couches à Helminthoïdes et dont l'attribution aux écailles III et IV demeure douteuse.

En revanche la série du Bertrand paraît être à la fois la plus puissante par le volume de son Flysch et la plus continue de part et d'autre du Rio Freddo où ses grès se remarquent constamment (Cime de l'Évêque, Balcon, Cime du Bec).

Plus au Nord-Est, on entre dans un pays tout à fait différent correspondant sur cette transversale au massif du Marguareis, c'est-à-dire selon Rovereto et Conti à un élément frontal de la nappe du Grand-Saint-Bernard.

Au contact entre l'écaille de Flysch du Mont Bertrand et la série du Marguareis s'individualise une zone de broyage intense affectant du Flysch et du Sénonien, rendus méconnaissables. Elle fut identifiée dès 1953 par Mlle Faure-Muret aux deux cols-frontière des Selles-Vieilles et de la Perle. Mais elle s'étend plus à l'Est au revers italien du Mont Bertrand, tout au long de la vallée d'Upega d'après une observation de M. de Bretizel et, vers l'Ouest, dans le haut Vallone de la Perla.

La vaste dalle du Marguareis présente, elle, une série très différente qui comporte sur du Permien (Colle del Pas) du Trias à Diplopores, du Jurassique moyen avec un horizon identique aux « couches à *Mytilus* » du Briançonnais, des calcaires du Jurassique supérieur non datés terminés par un calcaire de Guillestre très typique, assimilable au Tithonique, et un Néocomien calcaire à rares Ammonites. Des traces éparses de grès verts soulignent une surface d'abrasion au toit du Crétacé inférieur. Vient enfin une série de calcaires en plaquettes, de type Briançonnais, qui pourrait atteindre le Paléocène.

Ces analogies qui viennent à l'appui de l'hypothèse générale de Rovereto et de Conti s'accompagnent du reste de différences en ceci que, dans le Briançonnais, la série s'arrête au Paléocène alors que dans le Marguareis elle se complète de restes largement dispersés d'un calcaire bleu du Lutétien terminal-base du Bartonien, puis d'un Flysch noir dont les lambeaux, tectoniquement indépendants et très disloqués, subsistent à l'Est du Colle Plane, en quelques points de la crête frontière (Est du Monte Straldi, arête entre le Bec de l'Aigle et la Cime de l'Armusse) et au Plan Ambroise.

Les caractères stratigraphiques du Massif du Marguareis le font donc apparaître comme une unité étrangère plus interne que les écailles de la série du Flysch.

Ces dernières unité pendent dans l'ensemble vers l'Est-Nord-Est et le

sens apparent de poussée Est-Nord-Est-Ouest-Sud-Ouest est confirmé par l'orientation des anticlinaux de détail.

Il n'est pas possible de préciser par des constructions tectoniques les déplacements respectifs des imbrications. C'est la comparaison des faciès de l'une à l'autre qui, seule, permettra une évaluation approchée de leur ampleur.

GÉNÉTIQUE. — *Le mystère de la seconde fécondation chez les Angiospermes ou plantes à fleurs et rien que chez elles.* Note (*) de M. **Henri Devaux.**

Dans le sac embryonnaire des Angiospermes, il naît toujours deux embryons jumeaux et le second, provenant d'une fécondation redoublée, meurt inévitablement mais en vivifiant le premier par une substance vitalisante résultant de sa mort.

Dans une publication datant de 1939 ([1]), j'ai établi que le but de la fécondation ordinaire, chez les Mousses, est de créer des molécules hétéropolaires et cette donnée nouvelle a été étendue, en 1947, à la presque totalité des plantes supérieures ([2]).

L'acquisition d'une hétéropolarité plus accentuée est donc un résultat fondamental de la fécondation et il est bien remarquable que cette modification soit produite par l'union de deux facteurs seulement, les deux cellules appelées gamètes, toujours très différentes, il est vrai, l'une de l'autre chez les plantes supérieures. Leur union donne une cellule unique, l'œuf qui, sans doute, possède un équilibre parfait car il acquiert aussitôt une puissance de croissance et de différenciation indéfinie.

Pourtant, il est une catégorie de plantes pour lesquelles une seule fécondation ne suffit pas, il en faut deux. C'est la catégorie des Angiospermes ou plantes à fleurs. Chez *toutes* ces plantes, en effet, et *rien que chez elles*, il se produit dans un même sac embryonnaire, berceau de la nouvelle vie qui va naître, non pas une mais deux fécondations, deux œufs, l'un qui produit le futur embryon, l'autre un embryon surnuméraire qu'on appelle *albumen* ([3]) et dont la vie n'est que momentanée.

L'albumen n'est donc pas un simple tissu nourricier comme on le croyait jusqu'à la découverte de la double fécondation ([4]). Il est vraiment un frère du germe proprement dit qui se développe en même temps que lui mais ce frère provient d'une fécondation redoublée. C'est un fait exceptionnel qui est démontré et si universellement réalisé chez la totalité des plantes

(*) Séance du 14 décembre 1955.

([1]) H. Devaux, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1260.

([2]) H. Devaux, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 696.

([3]) « Albumen » improprement appelé endosperme à l'étranger.

([4]) E. Guinard, *Comptes rendus*, 128, avril 1899.

à fleurs qu'il doit être considéré comme un des plus grands mystères de la génétique.

Cependant il semble qu'il n'ait jamais donné lieu à une interprétation satisfaisante, aucune qui explique, en particulier, le fait que ce deuxième œuf, au lieu de produire une deuxième plantule, meure toujours après avoir pourtant effectué un commencement évident de développement. Est-ce donc *pour mourir* qu'apparaît cette deuxième vie dans le berceau embryonnaire de toutes les plantes Angiospermes et rien que chez elles ?

Pour essayer de répondre à cette question, notons avant tout que le deuxième œuf des Angiospermes est un œuf spécial puisqu'il est produit par la combinaison de trois gamètes au lieu de deux.

Cet œuf, destiné à la mort, présente au début un développement évident et même vigoureux. Il se nourrit, grandit, fabrique du nouveau protoplasma, de nouveaux noyaux, et se cloisonne souvent un grand nombre de fois. Il digère les tissus voisins, ceux du nucelle qui l'environnent et accumule même en quantité des réserves nutritives : amidon, sucres, corps gras, substances protéiques comme s'il allait prendre un développement considérable. C'est donc un véritable embryon bien vivant et cependant cet embryon va mourir, non pas par une cause extérieure mais par une incapacité interne de vivre. Il est même incapable de donner des organes. Ce n'est qu'un massif cellulaire, un parenchyme, dans lequel on ne distingue aucune racine, aucune tige, aucune feuille et même aucun méat, aucun vaisseau.

Quelles sont les causes de cette incapacité ? Là est la véritable question que nous avons à résoudre. Nous en trouvons un commencement de solution dans ce qui se passe au moment de la maturation des semences, puis de leur germination. La graine se gonfle alors, l'albumen s'imbibe d'eau et dans les premières heures ne paraît subir aucune modification. Il en subit pourtant dans son protoplasma lui-même car on constate que, dans la graine mûre, beaucoup de ses cellules sont remplies de grains d'aleurone.

Or, il est certain que ces grains ne sont pas vivants, ce sont des substances solubles dans l'eau et par elles le protoplasma gonflé devient vacuolaire. Mais cette eau contient des substances dissoutes qui abandonnent leur cellule mère et arrivent au contact du premier embryon. Ce sont des substances de croissance et ce qui est surprenant c'est qu'au lieu d'agir sur les tissus de l'albumen, elles agissent sur les tissus de l'autre embryon. Si, en effet, avant qu'aucune réserve ne soit attaquée, c'est-à-dire tandis que l'albumen paraît encore intact, on détache le germe principal du contact avec cet albumen, cet embryon, quoique isolé, germe en une plante plus petite mais encore féconde, donnant quelques grains. Si la séparation est faite au premier jour de la mise en terre, il y a production d'une plante minuscule qui donne encore cependant deux ou trois graines. Par contre,

si l'union est maintenue jusqu'à la fin du troisième jour de la mise en terre, on obtient, au contraire, une plante de taille presque ordinaire avec épi normal contenant des grains abondants. Or, à ce troisième jour, les réserves de l'albumen paraissent intactes. Elles n'ont pas encore servi comme nourriture et le développement observé n'a pu être produit que par une excitation de croissance, une auxine, laquelle vient sans doute des grains d'aleurone. Ceci a lieu même chez les plantes dites sans albumen car, en réalité, elles en ont possédé un qui a été digéré de bonne heure. Et dans tous les cas, l'assise extérieure, dénommée assise protéique, subsiste et Schander [4] a démontré que cette assise, à elle seule, fournit un peu de ces substances excitantes.

Finalement; on est obligé de conclure que, si l'albumen se détruit, c'est pour nourrir et tout d'abord activer la vie de son compagnon. *Cette mort est vivifiante*, un peu comme une fécondation, quoique produite par une substance et non par des gamètes entiers, de sorte que nous sommes en présence de ce double fait étrange que la fécondation simple et normale, si puissante partout ailleurs, est ici insuffisante pour maintenir la vie de l'œuf qu'elle engendre pourtant et, d'autre part, qu'une fécondation surnuméraire, c'est-à-dire l'union de trois noyaux et non de deux, qui aboutit aussi à un œuf et à un embryon, se montre également insuffisante puisque cet embryon meurt. Ainsi la mystérieuse puissance de la fécondation, suffisante avec deux gamètes, se montre insuffisante, soit par défaut avec deux gamètes, soit par excès avec trois gamètes, pour propager la vie en donnant des germes ayant une vitalité indéfinie.

Or il se trouve que de ces deux phénomènes, se réalisant simultanément dans le sac embryonnaire, résulte la production de substances correctrices vraiment vitalisantes et qui remontent l'embryon défaillant, possédant deux gamètes, à la puissance indéfinie de toute fécondation normale.

La double fécondation qui apparaît chez les plantes Angiospermes remplit donc un but essentiel. Elle remplace l'union de deux protoplasmas génétiques, aboutissant à un germe, par l'union de trois protoplasmas aboutissant à un germe surnuméraire communiqué par une substance méritant aussi d'être appelée génétique quoiqu'elle ne soit probablement pas de nature protoplasmique ni vivante. Ce serait une sorte de principe vital, tel que l'ont rêvé autrefois bien des philosophes, qui se produirait réellement dans cette catégorie unique d'êtres vivants.

La substance excitatrice produite par l'albumen mourant n'agirait-elle pas de la même façon que les blessures ou les poisons dans les phénomènes de parthénogenèse artificielle ? Elle ne ferait que réveiller dans l'œuf de fécondation simple des affinités à demi endormies.

---

(5) H. Schander, *Z. Bot.*, 27, 1934, p. 433.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur des champignons en manganèse.* Note (*)
de MM. **Gabriel Bertrand** et **Lazare Silberstein.**

Des nombreuses analyses que nous avons publiées sur la composition élémentaire des plantes phanérogames, il résulte au point de vue qualitatif que le manganèse existe sans exception dans toutes les espèces et dans toutes les parties de ces espèces et qu'au point de vue quantitatif, il s'en trouve, dans 1 kg de plante sèche, de 15 mg à plus de 100 et quelquefois même davantage.

Ce sont les plantes contenant de 20 à 60 mg du métal en question par kilogramme sec qui existent dans la plus grande proportion, la moitié d'entre elles environ. Les plantes dont la teneur s'élève de 60 à 100 mg ne sont déjà plus que de 15 %.

Le manganèse est disséminé dans toutes les parties du végétal, y compris les graines où, fait à retenir, il existe en quantité plus petite que dans les plantes leur ayant donné naissance (1).

Un autre fait, dont la découverte a exigé la comparaison d'un grand nombre d'analyses, est digne aussi d'être signalé. C'est celui d'une relation quantitative, quelquefois très marquée, entre la teneur en manganèse d'une plante et la place occupée par celle-ci dans la classification botanique, relation analogue à celle que nous avions d'abord reconnue à propos du bore (2) et celle que l'un de nous, en collaboration avec Didier Bertrand, avait établie au sujet du rubidium (3).

Nous avons cherché si le manganèse, dont la présence dans l'organisme de plantes inférieures et plus spécialement des champignons a été plusieurs fois signalée, ne donnerait pas lieu à des observations analogues.

En effectuant nos expériences sur les Champignons, nous n'avons pas tardé à nous apercevoir de difficultés plus grandes et plus fréquentes de récoltes que celles rencontrées jusqu'ici. Les champignons sont, comme l'on sait, très riches en eau; ils en contiennent le plus souvent les 9/10e de leur poids et parfois davantage, alors que les plantes supérieures vivent d'ordinaire avec 20 à 25 % de ce composant liquide. Il faut donc récolter des poids de champignons plus élevés que dans le cas de l'analyse des phanérogames, ce que l'on n'a pas toujours la chance de pouvoir faire.

Outre cela, la terre renfermant toujours du manganèse, il est nécessaire de

---

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 481.

(2) G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 624 et Mémoire : *Ann. Inst. Past.*, 67, 1941, p. 141 et 154.

(3) G. Bertrand et D. Bertrand, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1128 et 230, 1950, p. 343.

procéder aux récoltes des champignons avec soin, de ne cueillir que des échantillons dans un état de propreté aussi grand que possible, car leur nettoyage est délicat, demande beaucoup de temps et ne peut pas toujours être réalisé.

Pour le transport au laboratoire, il convient d'envelopper les échantillons au fur et à mesure de leur récolte et de les enfermer pour qu'ils ne se souillent pas les uns les autres au cas où il s'y trouve tant soit peu de terre.

Pour les analyses, après s'être assuré de leur complète propreté, les champignons sont divisés en tranches minces et mis à sécher dans des assiettes de porcelaine, vers 30 à 35°. Si l'étuve est bien aérée, la dessiccation n'exige que deux à trois jours sans écoulement de suc cellulaire. On peut alors procéder aux prélèvements, compléter la dessiccation et passer à l'incinération. La marche de l'analyse ne présente pas de difficultés particulières.

Nous avons rassemblé une soixantaine de champignons en bon état de propreté et en quantités convenables pour nos analyses, la plupart appartenant au groupe des Basidiomycètes et les autres à celui des Ascomycètes.

Noms des espèces.	Cendres en grammes par kilogramme de matière sèche.	Manganèse en milligrammes par kilogramme de matière sèche.
Amanita phalloides (Fries) (Quélet) Amanite bulbeuse	121	41
» *citrina* (Fries) Amanite citrine	98	38
» *muscaria* (Fries *ex* Linné) (Quélet) Am. tue-mouches	107	26
» *pantherina* (Quélet) Am. panthère	142	23
» *rubescens* (Quélet) Am. vineuse, golmotte	123	26
Lepiota procera (Quélet) Coulemelle	101	23
Psalliota hortensis (Cooke) (Agaric cultivé)	99	5
Flammula hybrida (Fries)	80	29
Rozites caperata (Karsten)	108	20
Pholiota squarrosa (Quélet)	112	36
Hebeloma crustuliniforme (Quélet)	124	28
Inocybe corydalina (Quélet)	96	8
Cortinarius infractus (Fries)	123	29
« *violaceus* (Fries *ex* Linné)	125	33
Entoloma lividum (Quélet) Entolome	136	43
Laccaria proxima (R. Maire)	134	85
Tricholoma sulfureum (Quélet)	148	31
» *saponaceum* (Quélet)	117	28
» *aggregatum* (Costantin et Dufour)	132	16
» *terreum* (Quélet)	167	12
» *sejunctum* (Quélet)	115	15
» *rutilans* (Quélet)	106	18
» *nigricans*	61	39
» *populinum* (Lange)	108	15

Noms des espèces.	Cendres en grammes par kilogramme de matière sèche.	Manganèse en milligrammes par kilogramme de matière sèche.
Melanoleuca grammopodia (Patouillard)	96	34
Armillariella mellea (Karsten) Armillaire	94	22
Clitocybe infundibuliformis (Quélet)	91	66
» *nebularis* (Quélet)	79	61
Pleurotus ostreatus	64	18
Lactarius torminosus (Fries *ex* Schæffer)	57	25
» *blennius* (Fries)	81	65
» *vellereus* (Fries)	64	22
» *rufus* (Fries *ex* Scopoli)	107	23
» *theiogalus* (Fries *ex* Bulliard)	83	77
» *vietus* (Fries)	76	9
Russula densifolia (Gillet)	68	11
» *adusta* (Fries *ex* Persoon)	101	31
» *cyanoxantha* (Fries *ex* Schæffer)	75	53
» *cærulea* (Cooke)	75	17
« *fallax* (Fries)	98	89
» *Turci* (Bresadola)	97	17
Hygrophorus eburneus (Fries *ex* Bulliard)	106	45
Paxillus involutus (Fries)	110	18
Boletus rufescens (Konrad)	59	6
» *badius* (Fries)	80	4
» *bovinus* (Fries *ex* Linné)	57	5
Fomes betulinus (Fries *ex* Bulliard)	44	6
Polyporus frondosus (Karsten) Poule des bois	65	28
» *squarrosus*	81	4
» *sulfureus* (Fries *ex* Bulliard)	56	8
Ganoderma lucidum (Fr. *ex* Leysser)	17	34
Clavaria pistililaris (Fr. *ex* Linné) Clavaire en pillon	108	12
Lycoperdon giganteum (Persoon *ex* Batsch)	71	14
» *pyriforme*	50	16
Lycoperdon gemmatum (Batsch)	61	11
Scleroderma aurantium (Persoon) (entier)	33	5
» » » (tissu sporifère)	11	8
Bulgaria inquinans	73	6
Tuber melanosporum (Vittadini) Truffe noire (partie centrale)	69	3
» » » (épiderme seul)	76	21
Otidea onotica (Fuckel) Oreille de lièvre	159	19
Claviceps purpurea (Tulasne) Ergot de seigle	38	30

Il ressort des résultats que nous avons obtenus et qui sont exposés dans le tableau ci-dessus, que le manganèse est présent dans tous les champignons analysés.

D'une manière générale, les proportions du métal sont plus petites que

chez les plantes phanérogames : elles n'atteignent pour l'ensemble que 26,5 mg en moyenne par kilogramme de matière sèche et sont de 10 à 30 mg pour la moitié des espèces.

Dans le cas de la Truffe et dans celui de Scleroderma il a été facile grâce à leur structure d'obtenir la preuve que les faibles proportions de manganèse qui ont été trouvées appartiennent bien aux tissus de ces plantes et ne sont pas dues à des adhérences de substances étrangères.

La Truffe, au préalable bien lavée sous un mince filet d'eau avec une petite brosse de crins, a été débarrassée au scalpel de sa couche externe et analysée. Elle contenait 3 mg de manganèse.

Quant au Scléroderme, espèce voisine des Vesces de loup, il a la forme d'un sac à paroi épaisse enfermant jusqu'à la maturité des spores le tissu reproducteur. Si l'on coupe le champignon avant la maturité complète, c'est-à-dire avant qu'il s'ouvre spontanément, on peut en retirer le tissu reproducteur avec une spatule de platine et l'analyser : nous y avons dosé 8 mg de manganèse par kilogramme de matière sèche.

ÉPIDÉMIOLOGIE. — *Porteurs et vecteurs de germes microbiens. Leur rôle dans la transmission des maladies infectieuses et dans l'éclosion et la propagation des épizooties et des épidémies. De la nécessité de mesures et de conventions sanitaires internationales dans la lutte contre les épizooties.* Note de M. **Gaston Ramon**

Il est en matière d'épidémiologie et d'épizootologie, une question d'une grande importance. C'est celle des porteurs et des vecteurs de germes : ultravirus, bactéries, etc.

Elle offre, en premier lieu, un *intérêt scientifique* évident car elle touche de très près à celle du déterminisme encore mystérieux, par certains côtés, de l'éclosion, de la propagation, de l'extinction, de la réapparition des épidémies et des épizooties.

A mesure que s'étendaient nos connaissances relatives aux maladies infectieuses, animales et humaines, et notamment à celles dont les agents sont des ultravirus, la notion des porteurs et vecteurs de germes était mise en évidence et prenait de plus en plus d'ampleur.

Qu'il s'agisse de fièvre aphteuse, de peste bovine, d'anémie infectieuse des Solipèdes, de rage, d'encéphalomyélite des Équidés, de peste aviaire, de brucelloses, etc., qu'il s'agisse de poliomyélite, de variole, de typhoïdes, de diphtérie, etc., il est bien établi par les faits [1] que les animaux, de même que

---

[1] On trouvera l'exposé de ces faits dans un Mémoire à paraître dans le *Bulletin de l'Office international des Épizooties*, 45, 1956, nos 1-2 (sous presse).

l'Homme, atteints et apparemment guéris de maladies infectieuses peuvent demeurer porteurs de germes pendant un temps qui varie de quelques mois à plusieurs années et même davantage.

Il est non moins bien démontré que les porteurs de germes sont capables de transmettre et de propager la maladie soit directement, soit indirectement, et de déterminer ainsi l'éclosion de nouveaux foyers et l'apparition d'épizooties, d'épidémies souvent très loin de leur lieu d'origine et après une longue période de temps.

Lorsqu'il s'agit de maladies infectieuses animales et d'épizooties, l'intérêt scientifique que présente l'étude des porteurs et vecteurs de germes se double *d'un intérêt d'ordre économique*. En effet, les porteurs de germes représentent les principaux agents de transmission des maladies infectieuses et d'extension des épizooties dans l'intérieur d'un même pays, d'un pays à l'autre et d'un continent à un autre. Ils rendent ainsi dangereuses, en ce qui concerne la propagation des épizooties, les importations de bétail et de produits animaux à partir de pays infectés.

Il convient donc d'assurer à la fois la prophylaxie des maladies infectieuses et épizootiques et la lutte contre les porteurs et vecteurs de germes.

A l'égard de ces derniers, les *vaccinations* se révèlent peu efficaces, sinon inefficaces.

Ainsi que nous l'avons dit à maintes reprises, à propos de la fièvre aphteuse en particulier, les vaccinations ne suppriment pas les virus lesquels, de même que le feu qui couve, peuvent, à chaque instant, par l'intermédiaire des porteurs de germes, rallumer les foyers de maladie. Comme l'a prouvé l'évolution de l'épizootie de fièvre aphteuse qui a débuté en Europe en 1951, les vaccinations, dans l'état présent de la science immunologique, se sont révélées insuffisantes pour entraver la marche de l'épizootie, impuissantes à faire disparaître un état enzootique même limité. A l'heure actuelle et depuis bientôt cinq ans, la fièvre aphteuse entretenue par les porteurs de virus continue de sévir avec plus ou moins d'intensité dans les pays qui ont basé la lutte anti-aphteuse, pour le principal, sur la vaccination (2).

La mise en quarantaine des animaux doit, en principe, permettre de déceler et d'éliminer les porteurs de germes avant leur importation. Cependant, si elle diminue les risques d'introduction des maladies par les porteurs de germes, elle ne les supprime pas tous; de plus, il est parfois très difficile de la mettre en œuvre.

Si, par exemple, il semble possible de déceler et d'écarter de l'importation, des *porteurs de virus de la peste bovine* en mettant dans une station de quarantaine, les animaux suspects,

(2) *Voir* nos publications sur ce sujet, G. Ramon, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 777, 1010 et 1106; **235**, 1952, p. 333; **238**, 1954, p. 975; **240**, 1955, p. 1173; **241**, 1955, p. 839. *Bull. Off. internat. des Épizooties*, **41**, 1954, p. 820 et 834 (en langue française et en langue anglaise); on trouvera dans ce rapport la liste de nos publications antérieures sur la fièvre aphteuse; *Bull Off. internat. des Épizooties*, **43**, 1955, p. 363, 867 et 900 (en langue française et en langue anglaise).

au contact d'animaux sains pleinement réceptifs, il n'en est pas de même pour le dépistage de porteurs de certains autres virus.

Il a été constaté, par exemple, que des animaux des espèces bovine, caprine, etc., peuvent être *porteurs de virus aphteux* pendant très longtemps, pendant des années même. Durant ce temps, le virus reste souvent localisé dans des cavités closes, au niveau des onglons, dans des lésions des réservoirs gastriques, du tube digestif, d'où il est excrété non pas de façon continue, mais par intermittence ce qui rend aléatoire le dépistage des porteurs de virus.

Nous avons démontré nous-même que le virus de l'*anémie infectieuse des Équidés* n'existe dans le sang des chevaux infectés que de façon discontinue ([3]), ce qui rend difficile sa mise en évidence laquelle ne peut d'ailleurs être faite que par des inoculations d'épreuve à des solipèdes. seuls animaux vraiment réceptifs. Il n'y a, d'autre part, aucun autre moyen sûr de diagnostic de cette virose qui demeure souvent à l'état chronique inapparent.

Des informations récentes provenant de Grande-Bretagne ont fait connaitre que la *rage* pouvait éclater chez des chiens, au-delà de six mois, délai extrême jusqu'ici requis pour la quarantaine ([4]). D'après ces informations, des chiens peuvent rester porteurs du virus rabique pendant plus de six mois après la contamination sans que l'on n'ait aucun procédé pour les dépister. Seul l'accès de rage a permis, dans ces cas (et peut permettre dans des cas semblables), de se rendre compte que les chiens étaient porteurs de virus. Si des circonstances fortuites n'étaient pas intervenues, ayant fait garder les chiens au-delà de la période de six mois exigée pour la quarantaine, les animaux auraient été rendus à la liberté, passé ce délai, et des foyers de rage auraient pu éclater en Grande Bretagne.

Ces faits prouvent que la mise en quarantaine pour la détection des porteurs de germes doit être, dans bien des cas, très prolongée, souvent dans des limites de temps incompatibles avec les exigences de la pratique des exportations et des importations. Nous pourrions multiplier les exemples. Ceux que nous venons de fournir suffisent à montrer que la mise en quarantaine des animaux expose à de sérieux mécomptes; elle est loin de donner toute satisfaction.

Il est d'autres moyens qui, ceux-là permettent aux pays jusque là, indemnes de se prémunir contre l'introduction des porteurs de germes et contre la pénétration et le développement sur leur sol des épizooties. C'est, d'une part, *l'application stricte des règlements de police sanitaire sévères :* interdiction des importations d'animaux vivants, de viandes de dépouilles animales, de denrées fourragères ou autres, en provenance de pays où sévit telle ou telle maladie épizootique, même si ces pays sont seulement partiellement infectés. C'est, d'autre part, l'*élimination sans délai, par l'abattage, des animaux atteints et suspects dans les foyers infectés dès leur apparition;* l'abattage annihile les virus et les bactéries, empêche leur multiplication et leur diffusion, s'oppose à la constitution de porteurs de germes, à l'éclosion de nouveaux foyers proches ou éloignés, à l'extension de l'épizootie.

C'est en employant de telles mesures rigoureusement appliquées que l'Europe a su, depuis un quart de siècle, se défendre victorieusement contre la

---

([3]) G. RAMON, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 508. *Voir* également *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 39, 1953, p. 759.

([4]) *The Journ. of the Royal Army Veterinary Corps*, 26, 1925, p. 41.

peste bovine; que des pays comme l'Irlande, les États-Unis, l'Australie, la Nouvelle-Zélande, le Japon, etc. plus ou moins menacés par la *fièvre aphteuse* ont pu s'en préserver totalement, que d'autres pays tels que la Grande-Bretagne, la Norvège, la Suède, la Suisse, le Canada ont pu éviter l'épizootie aphteuse envahissante et ses désastreuses conséquences. C'est encore grâce aux mêmes mesures que la Belgique, la France, la Grande-Bretagne, la Suisse etc., ont pu se libérer de la *rage* ([5]) et prévenir son retour sur leur territoire, que de nombreux pays ont éliminé la *morve*, que d'autres pays encore, comme les États scandinaves et spécialement le Danemark ont pu réussir, pour leur plus grand profit, l'éradication totale de la *tuberculose bovine*, etc.

Dans l'état actuel de nos connaissances, ces mesures rigoureusement appliquées peuvent seules apporter *sa véritable solution au problème des porteurs de germes;* c'est à elles qu'il faut avoir recours pour qu'un pays qui doit se livrer à des importations d'animaux ou de produits d'origine animale soit préservé de l'introduction des porteurs et vecteurs de germes et de l'implantation, par leur intermédiaire, de maladies épizootiques dont ce pays est jusque là indemne.

Ce n'est pas seulement sur le plan national de chaque pays, mais encore sur le *plan international* que s'imposent la prise en considération et la mise en œuvre des mesures sanitaires qui ont prouvé, depuis longtemps, leur efficacité dans la lutte contre les épizooties.

Si l'on veut combattre, avec succès, des fléaux tels que la fièvre aphteuse, la rage, etc. offrant un caractère universel ou presque, il importe de coordonner les efforts de tous les pays en provoquant l'institution de *Conventions sanitaires* non pas seulement régionales mais mondiales et en veillant à leur exécution ([6]).

Pleinement conscient des ravages que causent les épizooties de fièvre aphteuse et dont la France elle-même a subi et continue de subir durement les désastreuses conséquences, le Gouvernement français a pris l'initiative de faire établir et de proposer aux autres Gouvernements, une « *Convention sanitaire internationale pour la prophylaxie mondiale de la fièvre aphteuse* ». Cette initiative a été appuyée par des vœux émis par l'Académie des Sciences et d'autres Académies. ([7]) Ce projet étudié et élaboré par une Conférence d'experts est maintenant soumis pour examen et ratification éventuelle aux autres Gouvernements.

Il en est de même d'un projet de « *Convention sanitaire internationale pour la prophylaxie générale de la rage* » ([8]).

([5]) G. Ramon, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1750; *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 41, 1954, p. 1011.

([6]) *Voir* G. Ramon, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1173.

([7]) G. Ramon, *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 43, 1955, p. 363. Le projet a été publié dans le *Bulletin de l'Office international des Épizooties*, 43, 1955, p. 446.

([8]) G. Ramon, *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 41, 1954, p. 1011. Le projet que nous

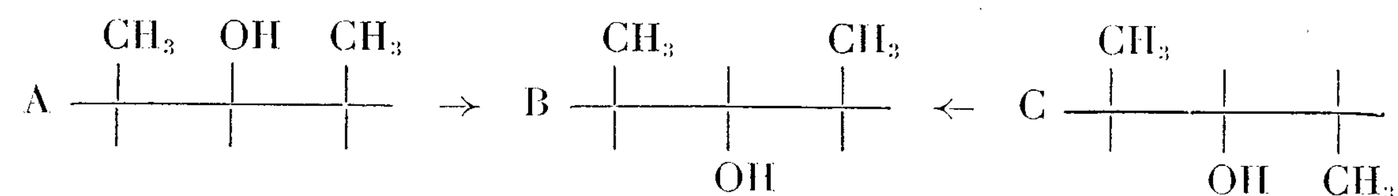
Il est désirable que des projets analogues soient établis, adoptés et ratifiés afin de lutter avec un succès toujours plus grand et plus étendu contre les maladies épizootiques qui ravagent les cheptels.

Ainsi seront finalement accrues les ressources alimentaires et autres, d'origine animale, et seront levées les entraves aux exportations et aux importations, entraves dues aux épizooties dont les porteurs de germes sont les agents propagateurs et qui causent de si graves préjudices non seulement à l'économie propre à chaque nation mais aussi à l'économie mondiale, à une époque où les pays en surproduction animale devraient diriger leurs excédents vers les régions que l'on qualifie de sous-développées, dont les populations sont sous-alimentées. Ainsi sera réalisée une importante contribution au mieux être de la collectivité humaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénomènes de transposition entre cyclohexanols stéréo-isomères dissymétriquement substitués.* Note de MM. **Raymond Cornubert** et **Hubert Lemoine.**

Trois 3-méthyl-6-propylcyclohexanols-1 (*n*-menthols) se transposent en le quatrième qui se forme par la méthode au sodium; celle-ci continue à conduire à l'isomère le plus stable. Dans ces transformations, les auteurs voient l'amorce d'une méthode de détermination des structures des cyclohexanones correspondantes.

Nous avons précédemment montré qu'entre les trois 2.6-diméthylcyclohexanols-1 s'établissent les transpositions suivantes sous l'influence du sodium à 200° en présence d'air :



la transposition A → B se réalisant plus facilement que la transposition C → B [1]. Il a été conclu que, dans le passage A (alcool au platine) à B (alcool au sodium) le groupe OH émigre spatialement, et que dans la transposition C → B, le groupe CH_3 en cis par rapport au groupe OH subit l'inversion.

Ces rabattements de groupes sont *a priori* des phénomènes apparents, mais il est actuellement, impossible d'envisager les choses autrement, car la seule interprétation avancée ne peut être retenue; en s'appuyant sur la génération de la trans-α-décalone, dont le décèlement n'est possible qu'au moment où

---

avons établi a été publié dans le *Bulletin de l'Office international des Épizooties*, 44, 1955, p. 57.

[1] R. Cornubert, P. Anziani, A. Aubry, P. Hartmann et Michel Lemoine, *Bull. Soc. chim.*, (5), 17, 1950, p. 631.

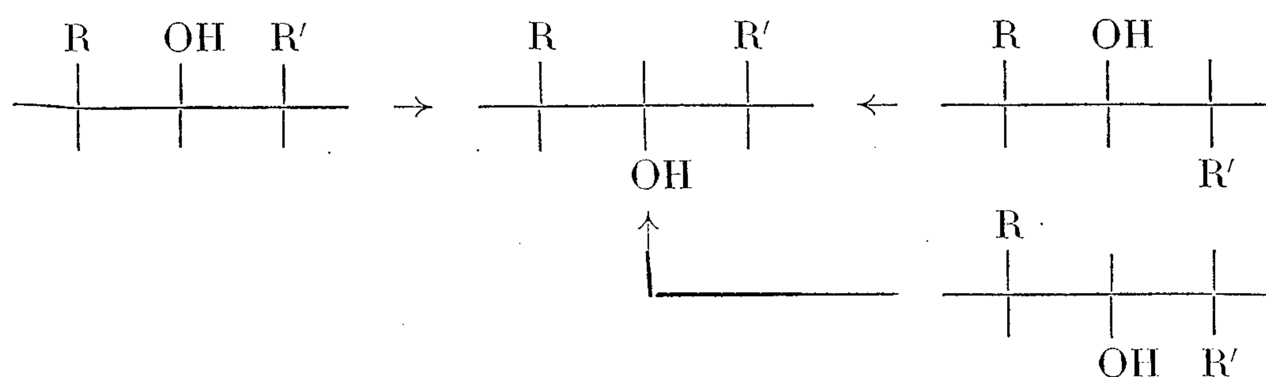
s'observe aussi l'inversion du cis-α-décalol F 93° p. ex., L. W. Hückel (²) a considéré qu'il y a départ de H_2 aux dépens de l'alcoolate fournissant la cétone correspondante, opération suivie d'une régénération épimérisante de l'alcool par réduction de cette cétone par l'alcoolate.

D'abord les expériences de Doering, Cortes et Knox (³) relatives aux fenchols qu'ils ont pu inverser vers 165-170° sous azote en opérant en présence d'une solution tertiobutylique de tertiobutylate de sodium et du système oxydo-réducteur fluorénone-fluorénol, montre que toute intervention d'atomes d'hydrogène en α du CHOH est inutile, les fenchols contenant le groupe



De plus les faits suivants observés à notre laboratoire, épimérisation à froid, à l'air, sous l'influence du sodium, du 4-méthylcyclohexanol-1-cis (⁴) et du cis-3.5-diméthylcyclohexanol-1 (⁵), montrent qu'il faut chercher ailleurs l'interprétation du phénomène. Nos études se poursuivent en particulier à propos de ces deux alcools au platine.

Quoi qu'il en soit, nous avons précédemment, en nous appuyant sur les faits observés à propos des alcools A, B, C, énoncé l'extrapolation suivante (⁶) :



Nous venons de la vérifier à propos des 3-méthyl-6-propylcyclohexanols-1 (menthols normaux ou *n*-menthols).

La cétone brute nécessaire a été préparée par alcoylation de la 3-méthylcyclohexanone-1 par la méthode à l'oxalate d'éthyle (allylation, décarboxylation, hydrogénation). Cette cétone brute, mélange des deux stéréoisomères, par réduction au sodium, a fourni un alcool (I) F 19°; $É_{15}$ 99-101°; 3.5-dinitrobenzoate (DNB) F 100°; phényluréthanne (Ph. Ur.) F 83-84°,5 ; par le platine

(²) W. Hückel et Naab, *Ber.*, **64** B, 1931, p. 2137, le sodium agissant à 150-200° au moins,

(³) Doering, Cortes et Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 1700.

(⁴) Mlle Claudon, *Bull. Soc. chim.*, (5), **17**, 1950, p. 627.

(⁵) R. Cornubert et P. Hartmann, *Bull. Soc. chim.*, (5), **13**, 1946, p. 579; (5), **15**, 1948, p. 867.

(⁶) R. Cornubert et coll., *Bull. Soc. chim.*, (5), **18**, 1951, p. 21 C.

en milieu acétochlorhydrique elle a engendré deux alcools séparables par leurs DNB, les alcools (II) et (III) répondant aux constantes suivantes :

			DNB.	Ph. Ur.
(II)........	–	$\acute{E}_{20}$ 105°	F 119,5–120°	F 92,5–93°
(III)........	F 37°	$\acute{E}_{22}$ 111°	F 95–95,5°	F 77–78°

L'oxydation des alcools (I) et (II) par le mélange de Beckmann pauvre en acide sulfurique, a donné une cétone (V) tandis que l'oxydation de l'alcool (III) a fourni une autre cétone (VI).

	É.	n_D^{20}.	Oxime.	Carbanilidoxime	Semicarbazone.
(V).........	100–101°/22	1,4482	F 87°,5	F 104°	F 156°
(VI)........	108°/25	1,4516	liq.	F 111–112°	F 189–190°

D'après les indices de réfraction, la cétone (V) est trans et la cétone (VI) est évidemment cis. La cétone (VI) est transposable par l'acide sulfurique en la cétone (V), la conversion inverse n'ayant pu être observée. Ces deux cétones, à l'état de semicarbazones, par la méthode de Kishner-Wolff, ont fourni deux carbures :

	É.	d_{21}.	n_D^{20}.
Carbure de cétone (V)......	171°	0,7903	1,4361
» » (VI)......	173–175°	0,8105	1,4430

ce qui confirme les précédentes stéricités.

La cétone (VI), par réduction à l'isopropylate d'aluminium a donné l'alcool (III) à côté d'un autre alcool (IV) $\acute{E}_{12}$ 96-97°; DNB F 93,5-94°; Ph. Ur. F 82-83°.

Par chauffage avec du sodium à 200° pendant 50 h dans l'azote commercial, les alcools (II), (III) et (IV) se sont partiellement transposés en l'alcool (I), lui-même intransposable dans ces conditions. Dans ce cas, comme dans celui des 2.6-diméthylcyclohexanols, l'alcool dit au sodium est donc le plus stable de tous. Dans cette différence de comportement des paires d'alcools, nous voyons l'amorce d'une technique de détermination structurale des cyclohexanones correspondantes.

Ces quatre alcools ont engendré des phtalates acides; l'étude cinétique de leur saponification a conduit aux résultats suivants dans l'alcool à 20 % à 70° :

Ester de	(I).	(II).	(III).	(IV).
F.........	102,5–104°	101–103°	94–96°	87,5–89°
k_{70}........	0,84 ± 0,02	0,13 ± 0,02	1,51 ± 0,02	0,89 ± 0,04

Nous rappellerons que les alcools A, B, C, ont engendré des phtalates acides dont les constantes de saponification sont A : 0,048 ; B : 0,26 ; C : 0,77.

On note qu'ici c'est l'un des deux alcools dérivant de la cétone cis qui réagit

le plus rapidement (position 1,4 des alcoyles) tandis que dans la série A, B, C, c'est l'alcool relevant de la cétone trans (position 1,3 des groupes méthyle).

Il faut remarquer aussi que, bien qu'obtenu au moyen du platine, cet alcool (III) est le plus réactif, ce qui ne milite pas en faveur des idées exprimées par Eliel ([7]) qui s'est appuyé sur les mesures relatives de vitesses de réaction des menthols actifs vis-à-vis du chlorure de *p*-nitrobenzoyle ([8]) :

Cétone trans	*l*-menthol......	16,5	Cétone cis	*d*-isomenthol......	12,3
»	*d*-néomenthol...	1	»	*d*-néoisomenthol...	3,1

Cet auteur estime en effet que le néomenthol et le néoisomenthol réagissent ainsi lentement parce qu'il y a version de la forme à hydroxyle axial en la forme à hydroxyle équatorial avant réaction.

Nous espérons pouvoir revenir bientôt sur les structures gauches à attribuer aux quatre *n*-menthols.

GÉOLOGIE. — *Sur le cycle du sel.* Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

La méthode du sel est inadéquate pour évaluer l'âge des océans et leur salure pose *l'énigme du sel.* L'auteur suggère *un cycle volcanique du sel*, rendant compte de l'extraction du sodium des océans, de l'excès de chlore qu'ils renferment, et du maintien de leur alcalinité.

Halley a jadis suggéré que la salure océanique était due à l'apport salin des fleuves, les eaux fluviales étant capables de remplir les fosses océaniques en 50 000 ans. Mais les meilleures estimations de J. Murray ont conduit J. Joly en 1902 à un âge des océans compris entre 90 et 140 millions d'années, soit 40 fois trop court. La salure océanique montre un grand excès en NaCl (67 %) et un rapport Na/Cl = 0,56, inférieur à ce qu'il est dans la molécule : Na/Cl = 23/35,5 = 0,65. Les océans renferment, comme l'a montré Clarke, un fort excès de chlore. L'abondance géochimique montre un rapport Na/Cl = 10 et les roches renferment 20 fois plus de sodium que de chlore. La décomposition atmosphérique des feldspaths ne produit que des carbonates alcalins. En fait, les eaux fluviales montrent un extrait sec de 80 % de carbonates (0,2 % dans les océans) et de 7 % de chlorures. On ne saurait concevoir un *cycle météorologique du sel.* Les embruns marins sont locaux. Le sodium de la haute atmosphère semble d'origine cosmique. Les eaux de pluie, la neige et le givre, renferment surtout des chlorures de calcium et de magnésium et seulement 10^{-4} de NaCl. C'est *l'énigme du sel* soulignée par P. Termier.

([7]) *Experientia*, 9, 1953, p. 91.

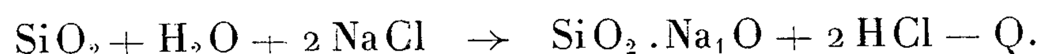
([8]) Read et Grubb, *J. chem. Soc.*, 1934, p. 1779.

Ed. Suess a attribué l'eau des océans à l'exhalaison volcanique juvénile au cours des périodes géologiques et Behrend a suggéré que la salure océanique avait été progressive et d'origine volcanique. Cependant, l'eau volcanique est si abondante que les fosses océaniques seraient remplies en quelques millions d'années. Elle ne saurait être juvénile. La Lune, malgré sa chaleur interne, ne produit ni volcanisme, ni vapeur d'eau. D'autre part, l'exsudat salin volcanique statistique n'a pas la composition chimique des sels marins.

Si les océans s'étaient condensés peu à peu, leur salure et leur pH n'auraient pu conserver leur équilibre délicat. Si, d'après Rubey, la concentration en ions Na^+ décroissait d'un centième, leur pH tomberait à 2,6 en entraînant la mort de tous les êtres marins. L'ensemble des faits géologiques et biologiques plaide en faveur de la pérennité des océans et de la vie.

Cet état de choses exige un cycle du sel et, puisque ce cycle ne peut être météorologique, il est nécessairement volcanique. La circulation des sels ne s'effectue pas par l'atmosphère, mais par le magma sous-océanique. Dans une précédente Note [1], nous avons montré comment les eaux océaniques avaient été produites d'emblée lors de l'évolution chimique du magma primitif durant son refroidissement cosmique et comment elles avaient acquis dès l'origine leur salure actuelle. La *mer* d'halogénures alcalins fondus s'est condensée avant l'eau hypercritique. Nous considérions le volcanisme comme une *machine thermique nucléaire et chimique* utilisant le *cycle de l'eau hypercritique*. On sait, depuis les observations de Th. Belt (1861) et les travaux de Honnay et Hogarth (1879), de Van Nieuvenburg (1945), comment l'eau hypercritique est capable de dissoudre et de transporter de la silice, un grand nombre de sels, voire même du cuivre, de l'argent et de l'or. Les eaux océaniques qui pénètrent dans les failles sous-océaniques, disjointes par les séismes, ne peuvent s'y vaporiser par suite de la pression hydrostatique et passent directement à l'état hypercritique à la profondeur de 16 km en emportant tous leurs sels. Elles diffusent à travers les basaltes sous-jacents, — comme l'hydrogène, l'hélium et le néon traversent les verres chauffés —, et parviennent au magma subcrustal en y provoquant le chimisme volcanique.

Les courants internes de convection thermiques du magma y apportent, en effet, les hydrures, borures, nitrures, carbures, siliciures, sulfures, arséniures, etc. primitifs du magma profond. NaCl réagit sur la silice en pseudofusion hydrothermale. Le sodium est fixé à l'état de silicate et le chlore est dégagé par l'exsudat volcanique



$$SiO_2 + H_2O + 2\,NaCl \rightarrow SiO_2.Na_2O + 2\,HCl - Q.$$

(1) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 1157; *Les Planètes*, 1 vol., 350 pages, Hermann, Paris, 1947.

Les fumerolles à haute température déposent les *chlorures marins* : $NaCl$, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ et dégagent des halogènes libres ou combinés : NH_4Cl, $FeCl_2$, $MnCl_2$, Al_2Cl_6, $PbCl_2$, HBr et HCl. Citons, par exemple, le volcan Parace, en Colombie, source d'une rivière d'acide chlorhydrique : le Rio Vinagre. Fouqué a montré que $MgCl_2$ marin était décomposé en HCl et en MgO qui s'incorporait à la lave. Il a reconnu, dans les exhalaisons du Santorin, la présence d'une quinzaine de sels marins.

Le sodium des roches superficielles retourne ainsi au magma par l'intermédiaire des eaux marines qui s'enrichissent en chlore. Le rapport Na/Cl de ces eaux résulte d'un équilibre entre la vitesse d'érosion des roches ignées superficielles et l'intensité du cycle volcanique. Ainsi s'explique la concentration des halogènes et du bore dans le milieu marin.

Mais ce n'est pas tout, car ce cycle ne serait pas fermé. Or, les argiles kaoliniques, enfouies dans les géosynclinaux sous des sédiments puissants de 10 à 12 km, y sont soumises à des pressions de l'ordre de 2 500 atm et à des températures excédant 300° C. Elles y rencontrent l'eau hypercritique issue du magma sous-jacent, lui apportant la silice et les alcalins qui reconstituent les granites par cristallisation du quartz et des feldspaths. Ce sont les *fumerolles* de A. Michel-Lévy (1893); les *colonnes filtrantes* de P. Termier (1900); l'*ichor* de Sederholm (1924); le *poren magma*, d'Eskola (1932); le *film intergranulaire* de Wegmann (1935); la *trame* ou *apport*, de Raguin (1932), etc. Ce granite formera le *cœur* des sédiments le recouvrant, charriés et plissés par les pressions tangentielles engendrées par le volcanisme océanique et sera offert de nouveau à l'érosion atmosphérique. C'est au niveau du magma que s'opère la différenciation entre fumerolles *acides*, suivant l'éruption volcanique et restituant les halogènes aux océans, et les fumerolles *alcalines*, apportées par le magma sous les géosynclinaux.

Le thermalisme ramène aussi à la surface du natron et du borax. Ainsi la vie marine est-elle suspendue au cycle du sel et a-t-elle pu subsister depuis près de 4 milliards d'années.

M. **Pierre Lejay** s'exprime en ces termes :

Je voudrais donner à l'Académie quelques renseignements complétant ceux qu'a donnés la presse sur l'arrivée d'une expédition en Terre Adélie.

L'expédition polaire n'a pour ainsi dire pas rencontré de glace et a pu arriver il y a quatre jours devant pointe Géologie. Cependant le débarquement a dû être retardé de vingt-quatre heures par suite du mauvais temps. Le débarquement du matériel a pu commencer avant-hier dans de bonnes conditions. Les installations des expéditions précédentes ont été trouvées en bon état.

L'expédition est donc maintenant en avance sur le programme prévu; La préparation est effectuée sur le terrain : l'année géophysique commence bien.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le Tome 237 des *Comptes rendus* (2e semestre de 1953) est en distribution au Secrétariat.

M. **Pierre-P. Grassé** fait hommage à l'Académie du tome XVII du *Traité de Zoologie, Anatomie, Systématique, Biologie,* publié sous sa direction : *Mammifères. Les ordres : Anatomie, Éthologie, Systématique.* 1er et 2e fascicules.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre Pruvost** : *Carte géologique du Liban au* 1/200 000e, et *Notice explicative,* par Louis Dubertret.

DÉSIGNATIONS.

M. **Antoine Lacassagne** est désigné pour représenter l'Académie au **VIIIe Congrès international de Radiologie**, qui aura lieu à Mexico, du 22 au 28 juillet 1956.

CORRESPONDANCE.

M. **William Loth** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Emmanuel de Martonne.*

MM. **Camille Arambourg**, **André Demay** et **Jean Orcel** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géologie, par la mort de M. *Albert Michel-Lévy.*

M. **Henri Simonnet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par la mort de M. *Maurice Javillier.*

M. **Gaston Delépine** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Maurice Gignoux.*

Mme **Rubin Khouvine** et M. **Hervé Floch** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs Travaux.

L'Académie est informée de la réunion du **LXXXIe Congrès National des Sociétés savantes**, qui se tiendra à Rouen et Caen, du 4 au 7 avril 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les Prix Nobel en* 1954.

2° Union astronomique internationale. *Circular. The ninth General Assembly at Dublin, August* 29 *to September* 5, 1955.

ALGÈBRE. — *Fonctions polygènes dans les algèbres linéaires associatives et commutatives.* Note (*) de M. **Marcel N. Roşculet**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans l'algèbre d'ordre $n+1$ définie par la relation $\theta^{n+1}=1$, soit

$$f(\omega)=\sum_{i=0}^{n}\theta^i U_i, \qquad \omega=\sum_{i=0}^{n}\theta^i x_i, \qquad (\theta^0=1),$$

une fonction hypercomplexe dont les composantes $U_i(x_0, x_1, \ldots, x_n)$ sont données dans un domaine (Δ) de l'espace à $n+1$ dimensions. On ne suppose pas que $f(\omega)$ soit monogène, donc les U_i ne vérifient pas dans (Δ) les relations obtenues en annulant le produit extérieur $df(\omega)\,d\omega$. Dans ce cas, $df/d\omega$ dépend de n paramètres $m_i=dx_i/dx_0$; en un point quelconque $M(x_0, x_1, \ldots, x_n)$ de (Δ), on a

$$\frac{df}{d\omega}=\sum_{k=0}^{n}\theta^k\,\frac{\dfrac{\partial U_k}{\partial x_0}+m_1\dfrac{\partial U_k}{\partial x_1}+\ldots+m_n\dfrac{\partial U_k}{\partial x_n}}{1+\theta m_1+\ldots+\theta^n m_n}$$

et les composantes $\alpha_k=\alpha_k(x_0, x_1, \ldots, x_n)$ sont situées sur l'hypersurface

$$(1)\qquad \begin{vmatrix} \alpha_0-\dfrac{\partial U_0}{\partial x_0} & \alpha_1-\dfrac{\partial U_0}{\partial x_1} & \ldots & \alpha_n-\dfrac{\partial U_0}{\partial x_n} \\ \alpha_n-\dfrac{\partial U_1}{\partial x_0} & \alpha_0-\dfrac{\partial U_1}{\partial x_1} & \ldots & \alpha_{n-1}-\dfrac{\partial U_1}{\partial x_n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_1-\dfrac{\partial U_n}{\partial x_0} & \alpha_2-\dfrac{\partial U_n}{\partial x_1} & \ldots & \alpha_0-\dfrac{\partial U_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}=0.$$

(*) Séance du 19 décembre 1955.

Quand l'algèbre est définie par les relations plus générales

$$(2)\qquad \theta_i\theta_j = \sum_{k=0}^{n} a_{ijk}\theta_k \qquad (j=1, 2, \ldots, n;\ \theta_0 = 1),$$

l'hypersurface (1) est donnée par

$$\left| a_{ij} - \frac{\partial U_{i-1}}{\partial x_{j-1}} \right| = 0,$$

où $|a_{ij}|$ est le déterminant d'ordre $n+1$ qui donne la norme du nombre hypercomplexe $df/d\omega = \sum_{i=0}^{n} \alpha_i \theta^i$. On généralise ainsi les résultats de E. Kasner [1].

2. La dérivée seconde dépend de x_i'', sauf dans le cas où $f(\omega)$ est monogène. La dérivée seconde rectilinéaire [2] a la forme

$$\frac{d^2 f}{d\omega^2} = \frac{\left[\sum_{i=0}^{n} x_i' \frac{\partial}{\partial x_i} \right]^2 f}{(1 + \theta x_1' + \ldots + \theta^n x_n')^2}.$$

Dans l'algèbre définie par $\theta^{n+1} = 1$, en utilisant la forme exponentielle d'un nombre hypercomplexe [3]

$$(3)\qquad \omega = \rho \exp(\theta\varphi_1 + \ldots + \theta^n \varphi_n), \qquad \rho = N^{\frac{1}{n+1}}(\omega),$$

et les nombres

$$\omega_k = \rho \exp(\varepsilon_k \theta\varphi_1 + \varepsilon_k^2 \theta^2 \varphi_2 + \ldots + \varepsilon_k^n \theta^n \varphi_n) = \rho \exp(\varepsilon_k \theta\varphi)$$

($k = 1, 2, \ldots, n$) où $\varepsilon_k^{n+1} = 1$, on obtient l'opérateur de dérivation rectilinéaire

$$(4)\qquad \frac{d}{d\omega} = \exp(-\theta\varphi)\left[\exp(\theta\varphi)\frac{\partial}{\partial\omega} + \exp(\varepsilon_1\theta\varphi)\frac{\partial}{\partial\omega_1} + \ldots + \exp(\varepsilon_n\theta\varphi)\frac{\partial}{\partial\omega_n} \right]$$

qui permet de construire l'opérateur de dérivation rectilinéaire d'ordre quelconque

$$\frac{d^p}{d\omega^p} = \exp(-p\theta\varphi)\left[\exp(\theta\varphi)\frac{\partial}{\partial\omega} + \exp(\varepsilon_1\theta\varphi)\frac{\partial}{\partial\omega_1} + \ldots + \exp(\varepsilon_n\theta\varphi)\frac{\partial}{\partial\omega_n} \right]^{p)}.$$

On généralise ainsi le résultat de Canasco Esteban [4] pour l'algèbre complexe. Pour l'algèbre (2), on obtient le résultat correspondant en remplaçant les racines ε_k^j par les racines μ_{kj} des équations caractéristiques attachées aux θ_k.

---

(1) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 14, 1928, p. 75-82.
(2) E. Kasner, *Trans. Am. Math. Soc.*, 30, 1928, p. 805-818.
(3) M. Rosculet, *Studii şi Cercetări Mat. R. P. R.*, nos 1-2, 1955, p. 135-174.
(4) *Gaceta Mat.* (cité d'après *Math. Revi.*, 1951, p. 91).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Un théorème fondamental sur les fonctions méro morphes et leurs primitives.* Note de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Paul Montel.

Pour les fonctions méromorphes admettant certaines primitives méromorphes, nous obtenons, par introduction d'une de telles primitives de la fonction considérée, un théorème qui étend le second théorème fondamental de M. R. Nevanlinna. Comme conséquence immédiate, sont démontrées quelques propositions sur les valeurs déficientes.

1. Soit $f(x)$ une fonction méromorphe dans tout le plan (¹) dont les fonctions primitives d'ordre k sont également méromorphes; en désignant par $f^{(-k)}$ une de ces primitives, nous trouvons l'inégalité

$$(1)\qquad (p+q)\,\mathrm{T}(r,f) < \mathrm{N}(r,f) + [k(p+q)+1]\,\overline{\mathrm{N}}(r,f) + (p+1)\,\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k)}}\right) + \sum_{\mu=1}^{p}\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f-a_\mu}\right) + \sum_{\nu=1}^{q}\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k)}-b_\nu}\right) - \mathfrak{N}_1(r) + \mathrm{Q}(r)$$

où

$$\mathfrak{N}_1(r) = \mathrm{N}_1(r,f) + \mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f'}\right) + \mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k+1)}}\right) \qquad \text{avec}\quad \mathrm{N}_1(r,f) = 2\mathrm{N}(r,f) - \mathrm{N}(r,f')$$

et

$$\mathrm{Q}(r) = (p+q+1)\,m\left(r,\frac{f}{f^{(-k)}}\right) + \mathrm{S}(r,f)_p + \mathrm{S}(r,f^{(-k)})_q + p\log\left|\frac{f^{(-k)}(0)}{f(0)}\right|,$$

$\mathrm{S}(r,f)_p$ étant le terme complémentaire de l'inégalité fondamentale de M. R. Nevanlinna appliquée à f pour les valeurs 0, ∞ et a_μ ($\mu = 1, \ldots, p$).

Mais $\mathrm{Q}(r)$ ne peut être limité que dans des cas particuliers par une expression jouissant des propriétés du terme complémentaire habituel. Nous cherchons, pour le cas général, à le transformer en fonction de f et de r. Nous recourons d'abord à un lemme de M. Borel (²) pour éliminer ρ de la quantité $\log \mathrm{N}(\rho, 1/f^{(-k)})$ qui se trouve dans la majoration de $\overset{+}{\log}\,\mathrm{T}(\rho, f^{(-k)})$ et, afin de pouvoir limiter en même temps $\log \rho/(\rho - r)$, nous appliquons aussi ce lemme à $\mathrm{T}(r,f)$ et à $\mathrm{T}(r,f^{(-k)}) + \mathrm{K}$, K étant une constante assez grande. Nous sommes alors conduit à considérer une quantité de la forme $\lambda \log \mathrm{N}(r, 1/f^{(-k)})$, λ étant une constante numérique. Ensuite, par variation d'une certaine fonction, nous constatons que cette quantité peut être majorée par $\mathrm{N}(r, 1/f^{(-k)}) + \lambda'$, λ' étant de même nature que λ. Alors nous arrivons aisément à ce résultat :

Théorème 1. — *Soit $f(x)$ une fonction méromorphe dont les primitives d'ordre*

(¹) Dans la suite, nous dirons simplement fonction méromorphe. Pour les fonctions méro morphes dans le cercle-unité, on aura des résultats analogues sous une hypothèse.

(²) *Acta Math.*, 20, 1897.

k sont également méromorphes et l'on désigne par $f^{(-k)}$ *une de ces primitives; soient ensuite* $a_\mu(\mu=1, \ldots, p)$ *et* $b_\nu(\nu=1, \ldots, q)$ *deux groupes de nombres finis différents de zéro et distincts entre eux dans chaque groupe. En supposant* $f(0)\neq 0,\ a_\mu$; $f'(0)\neq 0$; $f^{(-k)}(0)\neq 0,\ \infty,\ b_\nu$; $f^{(-k+1)}(0)\neq 0$ *et en prenant une valeur suffisamment grande,* r_0, *on a pour* $r>r_0$ *l'inégalité*

$$(2)\qquad (p+q)\mathrm{T}(r,f)<[k(p+q)+2]\overline{\mathrm{N}}(r,f)+(p+2)\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k)}}\right) +\sum_{\mu=1}^{p}\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f-a_\mu}\right)+\sum_{\nu=1}^{q}\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k)}-b_\nu}\right) -\left[\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f'}\right)+\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k+1)}}\right)\right]+\mathrm{S}_{-k}(r,f)$$

sauf peut-être, dans le cas où $f^{(-k)}$ *est d'ordre infini, pour une suite d'intervalles extraordinaires* $\{\mathcal{J}\}$ *dont la longueur totale est finie.*

On a $\mathrm{S}_{-k}(r,f)<\mathrm{O}[\log(r\mathrm{T}(r,f))]$ *en excluant éventuellement la suite* $\{\mathcal{J}\}$.

Remarque. — Si, en posant $h=k(p+q)+1$, la fonction $f^{(-h)}$ est méromorphe, l'inégalité (2) peut s'écrire

$$(2)'\qquad (p+q)\mathrm{T}(r,f)<\mathrm{N}(r,f)+(p+2)\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k)}}\right) +\sum_{\mu=1}^{p}\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f-a_\mu}\right)+\sum_{\nu=1}^{q}\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k)}-b_\nu}\right) -\left[\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f'}\right)+\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k+1)}}\right)\right]+\mathrm{S}_{-k}(r,f).$$

2. Dans les trois cas suivants : 1° $f^{(-k)}$ est d'ordre fini; 2° zéro a pour $f^{(-k)}$ un défaut $\delta^{(-k)}(0)>0$; 3° $m(r,f^{(-k)})\leqq[\tau+o(1)]\mathrm{T}(r,f)$, τ étant un nombre positif, la majoration de $\mathrm{Q}(r)$ peut s'effectuer d'une façon simple et l'inégalité fondamentale dans laquelle le coefficient de $\mathrm{N}(r,1/f^{(-k)})$ devient $p+1$ est valable pour toutes les valeurs de $r>r_0$. Dans les deux derniers cas, $\mathrm{S}_{-k}(r,f)$ contient ρ comme le terme complémentaire habituel.

3. S'il s'agit de limiter $\mathrm{T}(r,f)$ au moyen de trois indices de densité, nous trouvons un résultat encore plus favorable.

Théorème II. — *f et* $f^{(-k)}$ *étant définis comme dans le théorème* I, *soient a et b deux nombres finis : a est différent de zéro et b peut s'annuler. En supposant* $f(0)\neq 0,\ a$; $f'(0)\neq 0$; $f^{(-k)}(0)\neq 0,\ \infty, b$; $f^{(-k+1)}(0)\neq 0$ *et en désignant par* r_0 *une valeur suffisamment grande, on a pour* $r>r_0$ *l'inégalité*

$$(3)\qquad \mathrm{T}(r,f)<\mathrm{N}(r,f)+\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f-a}\right)+\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f^{(-k)}-b}\right)-\mathrm{N}\left(r,\frac{1}{f'}\right)+\mathrm{S}_{-k}(r,f),$$

en excluant éventuellement, dans le cas où $f^{(-k)}$ *est d'ordre infini, une suite d'intervalles dont la longueur totale est finie. En dehors de cette suite, on a* $\mathrm{S}_{-k}(r,f)<\mathrm{O}[\log(r\mathrm{T}(r,f))]$.

Pour les trois cas particuliers précisés au n° 2, on a des résultats simples analogues.

Remarque. — Dans les deux théorèmes précédents, les restrictions à l'origine peuvent être levées par le procédé que l'on utilise dans le théorème fondamental habituel.

4. L'application des théorèmes précédents (ou avec une légère modification) nous permet de démontrer entre autres les suivants :

THÉORÈME III. — *Si une fonction méromorphe $f(x)$ admet l'infini comme valeur déficiente de défaut 1 et si une de ses primitives $f^{(-k)}$ supposée méromorphe admet un nombre fini (pouvant être zéro) comme valeur déficiente de défaut 1 aussi, alors aucun nombre fini non nul ne peut être une valeur déficiente pour f.*

THÉORÈME IV. — *Étant donnée une fonction méromorphe non rationnelle $f(x)$, on suppose que ses primitives d'ordre k sont aussi méromorphes et l'on désigne l'une d'elles par $f^{(-k)}$; si $f^{(-k)}$ admet un nombre fini comme valeur déficiente de défaut 1, alors f ne peut admettre l'infini et un nombre fini non nul comme valeurs déficientes telles que la somme de leurs défauts dépasse 1.*

THÉORÈME V. — *f et $f^{(-k)}$ étant définis comme dans le théorème IV, on suppose que les primitives d'ordre $k(p+q)+1$ sont méromorphes. Si $f^{(-k)}$ admet, comme valeurs déficientes, zéro et un ensemble E de nombres finis non nuls tels que le défaut de zéro soit 1 et le défaut total de E soit supérieur ou égal à un nombre $l_1 > 0$, alors f ne peut pas admettre un ensemble de nombres infinis ou finis distincts entre eux et différents de zéro, tels que leur défaut total dépasse un nombre $l > 1 - l_1$.*

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Prolongement d'une fonction plurisousharmonique sur certains ensembles de capacité nulle.* Note (*) de M. **Pierre Lelong**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soit D un domaine situé sur une variété (M_n) à structure analytique complexe, celle-ci étant définie à l'aide d'un recouvrement (U_i) de (M_n) par des domaines $U_i = F_i(\Omega_0)$ F_i établissant une correspondance pseudo-conforme entre U_i et un domaine Ω_0 de l'espace C^n des variables complexes z_k, $(1 \leq k \leq n)$: les notions de fonction sousharmonique, plurisousharmonique, celle d'ensemble de capacité nulle qui sont définies à partir de propriétés locales se transportent sur (M_n) par l'image F_i. Dans D nous considérerons un ensemble E localement compact; E sera dit *ensemble singulier impropre* pour une classe de fonctions plurisousharmonique si toute fonction V(P) de la classe considérée, plurisousharmonique et uniforme dans D — E, se prolonge d'une manière unique en une fonction plurisousharmonique dans tout le domaine D. Nous donnerons deux énoncés; le premier concerne les fonctions plurisousharmo-

(*) Séance du 19 décembre 1955.

niques bornées supérieurement et étend un résultat connu dans la classe des fonctions sousharmoniques et harmoniques [1].

THÉORÈME 1. — *Si l'ensemble* $E \subset D$ *est localement compact et de capacité nulle (en dimension* $2n$*) dans chacun des voisinages* U_i*, toute fonction* $V(P)$*, plurisousharmonique et uniforme dans le domaine* $D - E$*, bornée supérieurement au voisinage de chaque point de* E*, peut être prolongée dans* D.

Le prolongement est unique et se fait comme pour une fonction sousharmonique quelconque [1] en posant

$$(1) \qquad V(P) = \limsup V(M) \qquad \text{pour} \quad P \in E,\ M \to P,\ M \in D - E.$$

La démonstration repose sur la propriété suivante, caractéristique des fonctions plurisousharmoniques [2] : elles sont localement sommables, égales en chaque point à leur maximum en mesure et la forme

$$\delta[V;\vec{\alpha}] = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V}{\partial z_i \partial \bar{z}_j} \alpha_i \bar{\alpha}_j$$

définit une mesure positive quel que soit le vecteur complexe $\vec{\alpha} = (\alpha_k)$. On établit :

LEMME. — *Si* $V(P)$ *est une fonction sousharmonique sur un espace de voisinages* (U_i) *à structure analytique complexe et si quelle que soit la transformation linéaire* $T : z_k'^{(i)} = \Sigma a_k^s z_s^{(i)}$*, de déterminant non nul, faites sur les coordonnées locales dans* U_i*,* $V(P)$ *demeure sousharmonique, alors* V *est plurisousharmonique relativement à la structure complexe définie par les* (U_i).

Le théorème 1 en résulte : dans Ω_0, $e_i = F_i^{-1}[U_i \cap E]$ est en effet de capacité nulle; il en est de même de $T^{-1}(e_i)$; l'image de $V(P)$ dans Ω_0 se prolonge par (1) comme fonction sousharmonique dans le domaine $T^{-1}(\Omega_0)$ et ceci quel que soit T de déterminant non nul; les conditions du lemme sont vérifiées.

Les sous-variétés analytiques complexes sur (M_n), plus généralement les ensembles fermés appartenant dans chaque U_i à l'ensemble des infinis négatifs d'une fonction $W_i(P)$ plurisousharmonique dans U_i, ainsi que tous leurs sous ensembles, sont des singularités impropres des fonctions plurisousharmoniques bornées supérieurement.

2. On obtiendra un énoncé valable pour les fonctions plurisousharmoniques quelconques en faisant une hypothèse plus restrictive sur le sous ensemble fermé $E' \subset E$ au voisinage duquel $V(P)$ n'est pas supposé borné supérieurement. On appelle disque [3] $Q(t)$ l'image du cercle $|u| \leq 1$ par une transformation $z_k = \varphi_k(u, t)$, les φ_k étant holomorphes de u pour $|u| < 1$, continues uni-

(1) *Cf.* M. BRELOT, *Bull. des Sc. Math.*, 2e série, 65, 1941, p. 72-98.

(2) *Cf.* P. LELONG, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2276.

(3) *Cf.* P. LELONG, *Journal d'Analyse*, Jérusalem, 2, 1952, p. 178-208.

formément de (u, t) pour $|u| \leq 1$, $0 \leq t \leq 1$; l'image de $|u| = 1$ est appelée bord de $Q(t)$. On partira de la remarque suivante :

Si $V(M)$ est une fonction plurisousharmonique dans un domaine Δ, elle demeure bornée au voisinage de tout point frontière P de Δ tel que, à toute suite $P_n \in \Delta$ qui converge vers P, on puisse associer une suite de disques $Q(t_n)$, $P_n \in Q(t_n)$, $t_n \to 1$, $Q(1)$ ayant son bord dans Δ.

De là on déduit en particulier, D étant un domaine de C^n :

THÉORÈME 2. — *Soit* $V(M)$ *une fonction plurisousharmonique, uniforme dans* $D - E$, E *étant un ensemble localement compact et de capacité nulle (en dimension* $2n$*) de points de* D*; si le sous-ensemble* $E' \subset E$ *des points de* E *au voisinage desquels* $V(M)$ *n'est pas bornée supérieurement satisfait aux conditions suivantes :*

a. il existe une direction complexe $\vec{a}$ *et un sous-espace* C^{n-1} *ne contenant pas* $\vec{a}$ *tels que* E' *se projette sur* C^{n-1} *parallèlement à* $\vec{a}$ *suivant un ensemble* e *de capacité nulle (en dimension* $2n-2$*) dans* C^{n-1}.

b. la section de E' *par le plan projetant* $\pi^1(m, \vec{a})$ *de direction* $\vec{a}$*, passant par* $m \in e$ *est un ensemble fermé* $\eta(m)$ *de capacité nulle (en dimension 2) dans* $\pi^1(m, \vec{a})$.

Alors E' *est vide et* $V(M)$ *admet dans tout* D *un prolongement plurisousharmonique.*

En particulier les variétés analytiques complexes de dimension complexe au plus $n-2$ sont des singularités impropres des fonctions plurisousharmoniques uniformes, résultat annoncé récemment par Grauert et R. Remmert.

L'énoncé du théorème 2 s'interprète aisément sur une variété (M_n) à structure analytique complexe en utilisant une famille de sous-variétés, images des plans $\pi^1(m, \vec{a})$.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Dérivée de la fonction associée de Legendre de première espèce, par rapport à son degré.* Note de M. **LOUIS ROBIN**, présentée par M. Henri Villat.

On donne l'expression générale de cette dérivée, sa valeur dans certains cas particuliers et l'expression simple d'une fonction hypergéométrique généralisée.

L'expression classique,

$$P_n^m(\mu) = \frac{1}{(-m)!}\left(\frac{\mu+1}{\mu-1}\right)^{\frac{m}{2}} F\left(-n, n+1;\, 1-m;\, \frac{1-\mu}{2}\right),$$

nous donne, en dérivant le terme général de la série,

$$(1) \qquad \frac{\partial P_n^m(\mu)}{\partial n} = \left(\frac{\mu+1}{\mu-1}\right)^{\frac{m}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(n+p)!}{(n-p)!} \frac{\left(\frac{\mu-1}{2}\right)^p}{p!\,(p-m)!} [\psi(n+p) - \psi(n-p)],$$

avec

$$\psi(x) = \frac{d \log x!}{dx}.$$

Le développement (1) est valable, quel que soit m et pour $|\mu - 1| < 2$. En outre, il suppose n non entier.

Pour $n = q$ entier, nous avons opéré par passage à la limite sur (1). Nous avons ainsi obtenu

$$(2)\quad \left[\frac{\partial P_n^m(\mu)}{\partial n}\right]_{n=q} = \left(\frac{\mu+1}{\mu-1}\right)^{\frac{m}{2}} \sum_{p=1}^{q} \frac{(q+p)!}{(q-p)!} \frac{\left(\frac{\mu-1}{2}\right)^p}{p!(p-m)!} [\psi(q+p) - \psi(q-p)]$$
$$+ \frac{(2q+1)!\left(\frac{\mu-1}{2}\right)^{q+1}}{(q+1)!(q+1-m)!} {}_3F_2\left(1, 1, 2q+2; q+2, q+2-m; \frac{1-\mu}{2}\right),$$

où ${}_3F_2$ est une fonction hypergéométrique généralisée.

$\partial P_n^m/\partial n$ prend des valeurs opposées, pour deux valeurs n et n' telles que $n + n' = -1$.

Pour $m = 0$, Schelkunoff a donné une autre expression de $\partial P_n/\partial n$, pour les valeurs entières de n (¹).

Par comparaison avec (2), nous avons la relation,

$$(3)\quad \frac{(2q+1)!(-z)^{q+1}}{[(q+1)!]^2} {}_3F_2(1, 1, 2q+2; q+2, q+2; z)$$
$$= \log(1-z) P_q(1-2z) + \sum_{p=1}^{q} \frac{(q+p)!(-z)^p}{(q-p)!(p!)^2} [\psi(q+p) + \psi(q-p) - 2\psi(q)].$$

La formule (1) se simplifie beaucoup pour $n = q - 1/2$, où q est toujours entier, en raison de

$$\psi\left(q+p-\frac{1}{2}\right) - \psi\left(q-p-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{p-q+\frac{1}{2}} + \frac{1}{p-q+\frac{3}{2}} + \ldots + \frac{1}{p+q-\frac{1}{2}},$$

somme composée de $2q$ fractions simples seulement, quel que soit p.

En particulier,

$$(4)\quad \left[\frac{\partial P_n^m(\mu)}{\partial n}\right]_{n=-\frac{1}{2}} = 0 \quad \text{quel que soit } m,$$

$$(5)\quad \left[\frac{\partial P_n(\cos\theta)}{\partial n}\right]_{n=\frac{1}{2}} = -2\sin^2\frac{\theta}{2} F\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 2; \sin^2\frac{\theta}{2}\right) = -4\sin\theta\, P^1_{-\frac{1}{2}}(\cos\theta).$$

La relation de récurrence,

$$(m-n-2) P_{n+2}^m(\mu) + (2n+3)\mu P_{n+1}^m(\mu) - (m+n+1) P_n^m(\mu) = 0,$$

(¹) *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 29, 1941, p. 514-515.

dont tous les termes sont des fonctions analytiques de n, peut être dérivée indéfiniment par rapport à cette variable. Faisant $m = 0$ et dérivant une fois, nous avons :

$$(6)\qquad (n+2)\frac{\partial P_{n+2}(\mu)}{\partial n} + P_{n+2}(\mu) - (2n+3)\mu\frac{\partial P_{n+1}(\mu)}{\partial n} - 2\mu P_{n+1}(\mu) + (n+1)\frac{\partial P_n(\mu)}{\partial n} + P_n(\mu) = 0.$$

Cette relation (6) nous permet d'obtenir $\partial P_n/\partial n$, pour $n = 3/2,\ 5/2,\ \ldots$. Elle donne même $(\partial P_n/\partial n)_{n=\frac{1}{2}}$, compte tenu de (4) et de

$$\left(\frac{\partial P_n}{\partial n}\right)_{n=-\frac{3}{2}} = -\left(\frac{\partial P_n}{\partial n}\right)_{n=\frac{1}{2}}.$$

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Les formes de première et de seconde espèces attachées à une variété algébrique.* Note (*) de M. **Francesco Severi**, présentée par M. René Garnier.

Je rappelle avant tout, au point de vue de la géométrie algébrique classique et en préparation d'une communication ultérieure, des résultats en partie connus. Soient : M_r une variété algébrique irréductible ∞^r, non singulière, du corps complexe, plongée dans un espace affine $S_d(x_1, x_2, \ldots, x_d)$; ω une forme différentielle extérieure, au sens de Poincaré et de Cartan, de degré $k (\leq r)$ par rapport aux différentielles des variables indépendantes $x_1, x_2, \ldots, x_r$. Les coefficients de ω soient des fonctions rationnelles sur M_r et par conséquent des fonctions méromorphes de r coordonnées locales, arbitrairement choisies, dans le domaine de chaque point de M_r. Si $k = r$, ω est automatiquement intégrable et satisfait au théorème de Cauchy-Poincaré; si $k < r$ il y faut des conditions d'intégrabilité (Poincaré), résumées par $d\omega \equiv 0$, $d\omega$ étant la différentielle extérieure de ω. Nous ne supposons pas ici *a priori* que ω soit intégrable. Ajoutons que M_r et ω sont envisagées à des transformations birationnelles près entre modèles non singuliers de M_r, de sorte qu'un point à l'infini de M_r est équivalent à un point propre, vis-à-vis des homographies, et que les singularités de ω sont envisagées, elles-mêmes, au point de vue projectif.

On dit que ω est de *première espèce* si, après avoir transformé les variables au moyen des coordonnées locales dans le domaine d'un point P quelconque de M_r, tout coefficient de la forme transformée est *holomorphe* en P, de sorte que, même si P est singulier par rapport aux variables x, sa *singularité* est *accidentelle*, en tant qu'elle dépend du choix des variables. On appelle *période*

(*) Séance du 14 décembre 1955.

d'une forme de degré k (d'espèce quelconque) la valeur de $\int \omega$ étendue à un cycle Γ_k de M_r (de sa riemannienne !), si celle valeur est finie ou, lorsque ω est singulière sur Γ_k, si elle converge vers une valeur finie moyennant un procédé convenable de limite. Il va sans dire que Γ_k est un cycle réel, au point de vue topologique, et non une variété algébrique virtuelle pour laquelle je ne trouve pas de raisons suffisantes pour changer mon ancienne dénomination, d'autant plus que sur les cycles algébriques ou analytiques de dimension complexe h (réelle $k=2h$), toute forme de degré $> h$ est identiquement nulle.

Si Γ_k ne contient aucune singularité de ω et s'il est homologue à zéro sur M_r, la période s'appelle un *résidu* de ω. L'objectivité envers les créateurs des idées-mères exige de rappeler que la première idée des périodes remonte à Betti, celle des résidus à Poincaré, celle des formes de première espèce à Kähler. Lorsque ω a tout résidu nul, elle est de *seconde espèce*. Dans ce cas $\int \omega$ se réduit, pour $z=k=2$, aux intégrales doubles de seconde espèce sur une surface, profondément étudiées par Picard et M. Lefschetz. Il résulte de ce qui va suivre que toute ω de première espèce est de seconde espèce et que toute Γ_k donne une période finie d'une forme de degré k, de première ou de seconde espèce.

Les formes de seconde espèce ω ont été étudiées récemment par MM. Hodge et Atiyah ([1]) surtout en ce qui concerne l'équivalence de trois certaines définitions de telles formes. Deux de ces définitions (topologique, l'une; analytique, l'autre) étendent Picard-Lefschetz. Sur le fondement d'une notion relative d'espèce par rapport aux résidus d'une ω, à l'intérieur de $M_r - W_{r-1}$ (W_{r-1} étant une variété quelconque renfermant les points singuliers de ω), je prouve aisément l'équivalence des deux définitions (ce qui a été démontré aussi par MM. Hodge et Atiyah, d'après une certaine conjecture).

Une forme de première espèce sans période est en conséquence identiquement nulle : pour $r=k$ c'est un important théorème de M. Hodge (1930), qu'on étend aisément à un degré quelconque. Le théorème principal de ce genre de recherches est qu'une ω de degré quelconque est nécessairement intégrable lorsqu'elle est de première espèce (Kähler, 1932). Pour les différentielles linéaires sur une surface F j'ai énoncé le théorème dès 1908. J'ai démontré après son équivalence au théorème en vertu duquel toute intégrale double de première espèce sans périodes sur F s'évanouit; et en 1922 j'ai exposé aussi une tentative de preuve (qu'on peut aujourd'hui aisément compléter) de ce dernier théorème, théorème dont la démonstration est un des brillants résultats de M. Hodge; de ce résultat j'ai déduit, à mon tour, la preuve définitive du théorème d'après lequel toute différentielle linéaire de

---

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p, 1333; *Ann. of Math.*, juillet 1955.

première espèce (différentielle semi-exacte) est en conséquence exacte (différentielle de Picard).

Pour ce qui se rapporte aux formes de seconde espèce on voit tout de suite qu'une forme ω de seconde espèce est nécessairement intégrable. En étendant Picard, j'appelle *impropre* une ω sans période (et donc nécessairement de seconde espèce). Si ω est de première espèce nous avons rappelé que $\omega \equiv 0$; tandis qu'il existe des ω impropres non nulles, de seconde espèce. On voit tout de suite que, si ω est une forme d'espèce quelconque, la forme $d\omega$ est toujours (de seconde espèce et) *impropre par rapport* à l'ensemble des points singuliers de ω.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les espaces à connexion projective.* Note (*) de M. **Georges Vranceanu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Classification des espaces à connexion affine de É. Cartan, d'après l'absence ou le nombre des solutions d'un certain système d'équations aux dérivées partielles.

On sait qu'on appelle, après É. Cartan, espace à connexion projective $P_n(x^1, \ldots, x^n)$, un espace qui possède la propriété qu'entre deux de ses espaces locaux tangents voisins, il y a une correspondance projective. Analytiquement cela revient à se donner un système de n^3+n^2 fonctions Γ^i_{jk}, Γ^0_{jk} des coordonnées $x^1, \ldots, x^n$ de l'espace, qui par une transformation de variables

$$(1)\qquad x'^i = x'^i(x^1, \ldots, x^n), \qquad x'^0 = x^0 + \alpha(x^1, \ldots, x^n)$$

où x^0 est une variable auxiliaire, se transforment d'après les formules (¹)

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 x'^i}{\partial x^j \partial x^k} &= \Gamma'^i_{rs}\frac{\partial x'^r}{\partial x^j}\frac{\partial x'^s}{\partial x^k} - \frac{\partial x'^i}{\partial x^j}\frac{\partial \alpha}{\partial x^k} - \frac{\partial x'^i}{\partial x^k}\frac{\partial \alpha}{\partial x^j} - \Gamma^r_{jk}\frac{\partial x'^i}{\partial x^r},\\ \frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^j \partial x^k} &= \Gamma'^0_{rs}\frac{\partial x'^r}{\partial x^j}\frac{\partial x'^s}{\partial x^k} - \frac{\partial \alpha}{\partial x^k}\frac{\partial \alpha}{\partial x^j} - \Gamma^r_{jk}\frac{\partial \alpha}{\partial x^r} - \Gamma^0_{jk}. \end{aligned}\right.$$

Nous allons observer maintenant qu'à chaque espace P_n on peut associer le système aux dérivées partielles

$$(3)\qquad \frac{\partial^2 z}{\partial x^j \partial x^k} + \Gamma^i_{jk}\frac{\partial z}{\partial x^i} + \Gamma^0_{ik} z = 0$$

et inversement, car à toute transformation de fonction z et de variables $x^1, \ldots, x^n$,

$$(4)\qquad z' = z e^{-\alpha}, \qquad x'^i = x'^i(x^1, \ldots, x^n)$$

les coefficients du système (3) se transforment d'après les formules (2). Il en résulte que les propriétés de l'espace P_n sont concentrées dans le système (3).

(*) Séance du 14 décembre 1955.

(¹) *Voir* par exemple G. Vranceanu, *Leçons de géométrie différentielle*, 1, 1947, Bucarest, p. 375.

Dans le cas où ce système est complètement intégrable, c'est M. A. Urban qui a montré d'une autre manière qu'on peut lui associer un espace à connexion projective ([2]). D'ailleurs dans le cas général comme me l'a fait remarquer M. E. Cech, une démonstration résulte aussi des formules de structure de É. Cartan.

On peut utiliser le système (3) dans l'étude de l'espace P_n. Si l'espace P_n est localement euclidien, le système (3) est complètement intégrable, donc il possède $n+1$ intégrales indépendantes $z^1, \ldots, z^n, z^0$. Si l'on prend les $y^i = z^i/z^0$ comme de nouvelles variables, dans ces variables les composantes de la connexion projective sont toutes nulles, donc les variables $y^1, \ldots, y^n$ sont des coordonnées projectives de l'espace. On peut montrer que le système (3) étant complètement intégrable et Γ^i_{jk}, Γ^0_{jk} étant des fonctions analytiques, dans un certain voisinage (region ouverte simplement connexe), on peut s'arranger de façon que z^0 soit différent de zéro dans ce voisinage et que les $y^1, \ldots, y^n$. soient des coordonnées projectives valables dans tout le voisinage.

Étant donné donc un espace P_n comme variété différentielle globale à l'aide d'un ensemble de voisinages, donc un ensemble de systèmes (3), si P_n est localement euclidien dans chaque voisinage, alors on peut choisir dans chacun des voisinages (au moins si la variété est analytique) un système de coordonnées projectives. Si $V(y^1, \ldots, y^n)$ et $V'(y'^1, \ldots, y'^n)$ sont deux voisinages rapportés à des coordonnées projectives, dans les points communs de V et V' il y a une correspondance projective entre les y^i et y'^i. Si cette correspondance est affine, on peut s'arranger de façon qu'elle soit $y'^i = y^i$, donc V, V' appartient au même voisinage euclidien $E_n(y^1, \ldots, y^n)$. On sait d'autre part que l'espace projectif est défini à l'aide de $n+1$ voisinages euclidiens suivant qu'une ou l'autre de $n+1$ coordonnées homogènes $u^1, \ldots, u^n, u^0$ de l'espace n'est pas nulle. Nous avons donc un moyen de voir dans quelles conditions l'espace P_n localement euclidien est équivalent en grand à l'espace projectif, c'est-à-dire d'étendre le théorème d'Élie Cartan relatif aux espaces riemanniens V_n aux espaces P_n.

Dans le cas où l'espace P_n est un espace à connexion affine A_n, donc Γ^0_{jk} sont nulles, nous avons le théorème : *Si l'espace A_n est localement euclidien et simplement connexe, à chaque point de A_n correspond un seul point de l'espace euclidien E_n.*

Supposons maintenant que le système (3) ne soit pas complètement intégrable. Il peut n'avoir aucune solution. C'est le cas général. S'il possède une solution, on peut s'arranger de façon que cette solution soit une constante et alors les Γ^0_{jk} sont nulles et l'on peut donc associer à l'espace P_n l'espace à connexion affine A_n, dont les coefficients de connexion sont Γ^i_{jk}. Supposons que le système (3) possède encore les solutions indépendantes $z^1, \ldots, z^m$ $(m < n)$.

([2]) A. URBAN, *Koninklijke Ak. van Wet.*, 52, 1949, p. 303-315.

On peut, alors, par une transformation de variables, supposer que $z^i = x^i$ ($i = 1, \ldots, m$) et en ce cas $\Gamma^i_{jk} = 0$ ($i \leq m$) et l'espace est un espace de Kagan $m - 1$ fois projectif et il peut être considéré comme le produit d'un espace projectif P_m et un espace à connexion affine A_{n-m} ([3]). Nous avons donc une possibilité de classer les espaces P_n suivant que le système (3) ne possède pas de solutions ou en possède une ou plusieurs. De même on peut considérer les espaces P_n à connexion constante, comme les espaces P_n, qui par une transformation (4) se réduisent à avoir pour Γ^i_{jk}, Γ^0_{jk} des constantes. A ces espaces on peut associer une algèbre de $n+1$ nombres hypercomplexes.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les isométries des variétés presque kählériennes*. Note (*) de Mme **Madhumalati Apte**, présentée par M. Joseph Pérès.

Cas où le groupe connexe d'isométries conserve la structure presque kählérienne. Condition nécessaire du second ordre relative à un groupe à un paramètre d'automorphismes. Conséquences dans le cas compact.

Étant donnée une variété symplectique V_{2n}, de dimension $2n$, de 2-forme fondamentale F, introduisons sur V_{2n} une métrique échangeable avec F. On définit ainsi sur V_{2n} une structure presque kählerienne. Relativement à des corepères adaptés ([1]) (θ^α, θ^{α^*}) la métrique et la 2-forme peuvent s'écrire respectivement,

$$ds^2 = 2\sum_\alpha \theta^\alpha \theta^{\alpha^*}, \qquad F = i\sum_\alpha \theta^\alpha \wedge \theta^{\alpha^*}$$

et la forme étant fermée

$$dF = 0, \tag{1}$$

V_{2n} admet la structure presque complexe J définie par le champ d'opérateurs

$$J : \; v^i \to F^i{}_j v^j.$$

Nons désignerons par d et δ les opérateurs de différentiation et codifférentiation extérieure, par ∇_k l'opérateur de dérivation covariante dans la connexion riemannienne définie par les 1-formes locales $\pi^i_j = \gamma^i_{jk}\theta^k$, par Ω^i_j les formes de courbure de cette connexion. Pour une variété presque kählérienne, on a

$$\nabla_k F_{\alpha\beta^*} = 0, \qquad \nabla_\gamma F_{\alpha^*\beta^*} = 0, \qquad \nabla_\gamma F_{\alpha\beta} = 2i\gamma^{\beta^*}_{\alpha\gamma}. \tag{2}$$

([3]) G. Vranceanu, *Lecţii de geometrie diferenţială*, 2, Bucureşti, 1951, p. 17.

(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) *Voir* Lichnerowicz, *Archiv. der Mathematik*, 5, 1954, en particulier p. 207-211. $\alpha, \beta, \ldots = 1, 2, \ldots, n$; $i, j, \ldots = 1, 2, \ldots, 2n$; $\alpha^* = \alpha + n$.

et par suite $\delta F = 0$. De plus d'après (1)

$$\gamma^{\beta^*}_{\alpha\gamma} + \gamma^{\gamma^*}_{\beta\alpha} + \gamma^{\alpha^*}_{\gamma\beta} = 0. \tag{3}$$

Si $\hat{\Omega}^\alpha$ et $\hat{\Omega}^\alpha{}_\beta$ désignent les formes de torsion et courbure de la connexion presque kählérienne induite ([1]) (connexion définie par les $\pi^\alpha{}_\beta$, $\pi^{\alpha^*}_{\beta^*}$), elles s'expriment en termes des éléments de la connexion riemannienne par les formules,

$$\hat{\Omega}^\alpha = \frac{1}{2}\gamma^{\gamma}_{\beta^*\alpha^*}\theta^{\beta^*} \wedge \theta^{\gamma^*}, \tag{4}$$

$$\hat{\Omega}^\alpha{}_\beta = d\pi^\alpha{}_\beta + \pi^\alpha{}_\rho \wedge \pi^\rho{}_\beta = \Omega^\alpha{}_\beta - \pi^\alpha_{\rho^*} \wedge \pi^{\rho^*}_\beta. \tag{5}$$

Nous poserons,

$$\hat{\Omega}^\alpha{}_\beta = \frac{1}{2}\hat{R}^\alpha{}_{\beta,kl}\theta^k \wedge \theta^l$$

et introduirons la 2-forme extérieure réelle fermée,

$$\psi = -(2\pi)^{-1} i\hat{\Omega}^\alpha{}_\alpha$$

qui définit la classe de Chern de degré 2 de V_{2n}.

2. A toute transformation infinitésimale sur V_{2n}, nous associerons la 1-forme ξ qui peut être identifiée au champ de vecteurs correspondant par la dualité définie par la métrique. Si la variété V_{2n} est complète pour la structure riemannienne, à toute isométrie infinitésimale correspond un groupe à 1-paramètre d'isométries de la variété. Dans l'hypothèse où V_{2n} est compacte, toute isométrie infinitésimale laisse invariante la forme harmonique F et par suite est un automorphisme infinitésimal de la structure presque kählérienne.

Supposons maintenant V_{2n} non compacte et à groupe d'holonomie $\hat{\Psi}_x$ irréductible (par la connexion induite). Si F n'est pas invariante par l'isométrie infinitésimale définie par ξ, la dérivée de Lie correspondante de F définie une 2-forme Φ de type (2, 0) et par suite une n-forme $\Phi^\nu (n = 2\nu)$ de type $(n, 0)$ à dérivée covariante nulle dans la connexion induite. Il en résulte que $\hat{\Psi}_x$ est sous-groupe de la représentation réelle de $SU(n)$ ce qui entraîne la nullité de la forme Ψ.

THÉORÈME 1. — *Soit V_{2n} une variété presque kählérienne. Si V_{2n} est compacte, le plus grand groupe connexe d'isométries laisse invariante la structure presque kählérienne. Il en est de même si V_{2n} est non compacte, à groupe $\hat{\Psi}_x$ irréductible et à forme ψ non nulle.*

Pour un automorphisme infinitésimal ξ de V_{2n}, on a les relations

$$\nabla_i \xi_j + \nabla_j \xi_i = 0, \tag{6_a}$$

$$\xi^\rho \nabla_\rho F_{\alpha\beta} - 2i\nabla_\alpha \xi_\beta = 0. \tag{6_b}$$

3. Étudions les automorphismes infinitésimaux ξ de V_{2n} du point de vue des

propriétés du second ordre. Des relations (6), on déduit :

$$dJ\xi = 0, \qquad \delta J\xi = -2i\nabla_\alpha \xi^\alpha.$$

Par contraction des équations exprimant la connexion riemannienne, il vient :

$$\nabla_\lambda(\nabla_\alpha \xi^\alpha) = R^\alpha{}_{\alpha,\lambda r}\xi^r.$$

D'autre part d'après (6_b),

$$\nabla_\lambda(\nabla_\alpha \xi^\alpha) = \partial_\lambda(\nabla_\alpha \xi^\alpha) - \gamma^\alpha_{\rho^* r}\gamma^{\rho^*}_{\alpha\lambda}\xi^r$$

on en déduit par un calcul local :

(7) $$\Delta J\xi = d\delta J\xi = K\xi$$

où K désigne l'opérateur

$$K: \quad \xi_k \to -2i\hat{R}^\alpha{}_{\alpha,kr}\xi^r.$$

Si V_{2n} est compacte, on déduit de (7) par intégration :

(8) $$4\int_{V_{2n}} \hat{R}^\alpha{}_{\alpha,\lambda\mu^*}\xi^\lambda\xi^{\mu^*}d\tau = (J\xi, \Delta J\xi) = (\delta J\xi, \delta J\xi) \geqq 0$$

Nous énoncerons :

Théorème 2. — *Sur une variété presque kählérienne compacte, l'intégrale*

$$I(\xi) = \int_{V_{2n}} \hat{R}^\alpha{}_{\alpha,\lambda\mu^*}\xi^\lambda\xi^{\mu^*}d\tau$$

est positive ou nulle, pour toute isométrie infinitésimale ξ *et* $I(\xi) = 0$ *implique que* $J\xi$ *est harmonique.*

En particulier :

a. Si la forme quadratique de coefficients $\hat{R}^\alpha{}_{\alpha,\lambda\mu^*}$ est partout définie négative, le plus grand groupe connexe d'isométries de V_{2n} est réduit à l'identité, ce qui généralise un résultat classique de Bochner.

b. Si V_{2n} est telle que $\hat{R}^\alpha{}_{\alpha,\lambda\mu^*} = 0$, en particulier si $\psi = 0$, à toute isométrie infinitésimale ξ correspond par J une 1-forme harmonique $J\xi$.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur une inégalité relative aux espaces kählériens harmoniques*. Note de M. **Raymond Couty**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les dérivées $f'(0)$ et $f''(0)$ de la fonction $f(\Omega)$ associée à un espace kählérien harmonique vérifient une inégalité simple, l'égalité n'ayant lieu que pour un espace à courbure holomorphique constante.

1. Un espace riemannien V_p est dit harmonique si, s désignant la distance géodésique d'un point variable M à un point fixe M_0, le laplacien $\Delta_2 s$ ne dépend que de s, et ceci pour tout point M_0.

Si l'on pose $\Omega=(1/2)s^2$, il existe une fonction $f(\Omega)$ indépendante de M_0, telle que

$$\Delta_2\Omega=f(\Omega).$$

On en déduit ([1]) les relations

$$g_{ij,l}{}^{l}=f'(0)g_{ij}, \qquad (1)$$

$$g_{ij,}{}^{rs}g_{kl,rs}+g_{ik,}{}^{rs}g_{lj,rs}+g_{il,}{}^{rs}g_{jk,rs}=-\frac{5}{2}f''(0)\,(g_{ij}g_{kl}+g_{ik}g_{lj}+g_{il}g_{jk}), \qquad (2)$$

où $g_{ij,kl}$ est la seconde extension du tenseur métrique

$$3g_{ij,kl}=R_{ikjl}+R_{iljk}.$$

De (1) et (2) on peut déduire l'inégalité ([2])

$$-\frac{5}{2}f''(0)-\frac{f'(0)^2}{p-1}\geqq 0, \qquad (3)$$

l'égalité n'ayant lieu que pour les espaces à courbure constante.

2. Considérons maintenant un espace kählérien V_{2n} à $p=2n$ dimensions ($i, j, \ldots$ et tout indice latin $=1, \ldots, 2n$; $\alpha, \beta, \ldots$ et tout indice grec $=1, \ldots, n$; $i^*=i\pm n$). Nous désignerons par $(z^\alpha, z^{\alpha^*}=\overline{z^\alpha})$ un système de coordonnées locales complexes.

Si V_{2n} est à courbure holomorphique constante, ([3]) c'est-à-dire si

$$R_{\alpha\beta^*\gamma\delta^*}=\frac{K}{2}(g_{\alpha^*\beta}g_{\gamma\delta^*}+g_{\alpha\delta^*}g_{\gamma\beta^*}),$$

il est harmonique et si $f(\Omega)$ est la fonction associée dans 1, on a

$$K=-3\frac{f'(0)}{n+1}.$$

Ceci conduit à introduire, sur V_{2n} supposé harmonique, le tenseur A_{ijkl} dont les composantes non nulles sont (à une conjugaison près)

$$A_{\alpha\beta\gamma^*\delta^*}=g_{\alpha\beta,\gamma^*\delta^*}+h(g_{\alpha\gamma^*}g_{\beta\delta^*}+g_{\alpha\delta^*}g_{\beta\gamma^*}),$$

$$A_{\alpha\beta^*\gamma\delta^*}=g_{\alpha\beta^*,\gamma\delta^*}-\frac{h}{2}(g_{\alpha\delta^*}g_{\gamma\beta^*}+g_{\alpha\beta^*}g_{\gamma\delta^*}),$$

$$A_{\alpha\beta^*\gamma^*\delta}=g_{\alpha\beta^*,\gamma^*\delta}-\frac{h}{2}(g_{\alpha\gamma^*}g_{\delta\beta^*}+g_{\alpha\beta^*}g_{\delta\gamma^*});$$

où l'on a posé

$$h=\frac{f'(0)}{n+1}.$$

([1]) LICHNEROWICZ, *Bull. Soc. Math. France*, 1944, p. 1-23 et *Colloque Équations aux dérivées partielles*, Louvain, 1953, p. 9-23.

([2]) LICHNEROWICZ, *Loc. cit.* et WILLMORE, *Convegno internazionale di geometria differenziale*, Italia, 1953, p. 141-147.

([3]) YANO et BOCHNER, *Curvature and Betti numbers*. (*Ann. of Math. Studies*, n° 32, Princeton, 1953.)

Ce tenseur vérifie les relations

$$A_{ijkl} = A_{jikl} = A_{ijlk} = A_{klij}, \qquad A_{ijkl} + A_{iklj} + A_{iljk} = 0.$$

De plus, on peut permuter deux indices étoilés et deux indices non étoilés; $A_{ijkl} = 0$ exprime que V_{2n} est à courbure holomorphique constante.

3. En utilisant les relations (1) et (2) et les relations de symétrie on obtient immédiatement

$$A_{ij\lambda}{}^{\lambda} = A_{ij\lambda^*}{}^{\lambda^*} = 0,$$

ainsi que la relation importante

$$A_{\alpha\beta}{}^{rs} A_{\gamma^*\delta^* rs} + A_{\alpha\gamma^*}{}^{rs} A_{\delta^*\beta rs} + A_{\alpha\delta^*}{}^{rs} A_{\beta\gamma^* rs} - 6h A_{\alpha\beta\gamma^*\delta^*} = k(g_{\alpha\gamma^*} g_{\beta\delta^*} + g_{\alpha\delta^*} g_{\beta\gamma^*}),$$

où l'on a posé

$$k = -\frac{5}{2} f''(0) - \frac{n+7}{2(n+1)^2} f'(0)^2,$$

on en déduit

$$A_{\alpha}{}^{irs} A_{\gamma^* irs} = (n+1) k g_{\alpha\gamma^*}.$$

et

$$A^{\alpha irs} A_{\alpha irs} = A^{\alpha^* irs} A_{\alpha^* irs} = n(n+1)k.$$

Ainsi k est positif ou nul et nous pouvons énoncer :

Théorème. — *Si un espace kählérien V_{2n}, harmonique correspond à une fonction $f(\Omega)$, celle-ci satisfait à l'inégalité*

$$-\frac{5}{2} f''(0) - \frac{n+7}{2(n+1)^2} f'^2(0) \geqq 0,$$

l'égalité n'étant atteinte que pour un espace à courbure holomorphique constante.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Pression totale dans un écoulement moléculaire libre.* Note de M. F. **Marcel Devienne**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les différents expérimentateurs qui ont étudié les écoulements moléculaires libres se sont uniquement préoccupés de mesurer le débit d'une canalisation en fonction de la différence de pression à ses deux extrémités.

Dans des recherches entreprises en vue de mesurer les gradients de pression le long de la canalisation nous avons mesuré simultanément la pression statique et la pression totale du gaz en un même point.

Sans entrer dans les détails, indiquons simplement que l'appareil est constitué par deux grosses cloches à vide reliées par un tube cylindrique ayant un diamètre intérieur de 4 cm et une longueur de 80 cm [1].

---

[1] Note technique n° 55 du Ministère de l'Air, *S. D. I. T.* (1955).

Nous disposons de huit orifices sur la paroi de la canalisation. Quatre se trouvent à l'extrémité aval, les autres sont situées à 10, 30, 50 et 70 cm de cette extrémité. On peut, en leur fixant des ajutages, prendre la pression statique ou totale en n'importe quel point de la canalisation.

Ces différentes prises de pression sont reliées, par l'intermédiaire d'un robinet métallique à huit voies, à une jauge de Mac Leod qui permet de mesurer successivement les pressions correspondant aux différentes prises.

Nous avons vérifié préalablement que si l'orifice de prise de pression (totale ou statique) a un diamètre compris entre 3 et 6 mm, les mesures sont identiques en un même point de la canalisation. Nous avons d'autre part vérifié que l'influence de la distance de la prise de pression totale à l'axe de la canalisation est négligeable.

La vitesse moyenne en un point de la canalisation est déterminée par la même méthode que nous avons utilisée dans des recherches précédentes ([1]), méthode qui nécessite la mesure de la pression statique. La précision de la mesure de la vitesse est pratiquement égale à celle de la pression statique, soit 1 à 2 %.

Le rapport de la pression totale à la pression statique en un même point de la canalisation est égal au rapport du nombre des molécules heurtant l'unité de surface perpendiculaire ou parallèle à la direction de l'écoulement. Ce rapport est théoriquement égal à

$$e^{-\left(\frac{U}{v_s}\right)^2}+\sqrt{\pi}\,\frac{U}{v_s}\left[1+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{U}{v_s}}e^{-x^2}\,dx\right],$$

expression dans laquelle U est la vitesse moyenne d'écoulement, v_s la vitesse la plus probable des molécules à la température considérée.

Cette expression est obtenue en supposant que la répartition des vitesses moléculaires est une répartition maxwellienne.

Les mesures expérimentales du rapport de la pression totale à la pression statique donnent des valeurs toujours supérieures aux valeurs théoriques. Donnons deux exemples : 1° à une distance de 5 mm en amont de l'extrémité aval, pour une pression statique de 0,49 μ de mercure et une vitesse de 98,8 m/s, on a une pression totale de 0,785 μ, soit un rapport de la pression totale à la pression statique de 1,60. Le rapport théorique correspondant n'est que de 1,49; 2° à une distance de 50 mm de la même extrémité, pour une pression statique de 0,66 μ et une vitesse de 22,4 m/s, on a une pression totale de 0,78 μ, soit un rapport expérimental de 1,18; le rapport théorique est égal à 1,10.

Les valeurs expérimentales sont toujours supérieures aux valeurs théoriques de 5 à 20 %. Ce résultat montre que la répartition des vitesses moléculaires dans les écoulements n'est certainement pas maxwellienne et qu'il existe un excédent de molécules rapides par rapport à la distribution de Maxwell.

ASTRONOMIE. — *Étude statistique des mouvements stellaires*. III. *Méthode générale*. Note (*) de M. **Jean-Louis Rigal**, présentée par M. André Danjon.

Une méthode basée sur les théories du maximum de vraisemblance permet de déduire la distribution des vitesses, supposées gaussiennes et des magnitudes absolues d'un groupe d'étoiles intrinsèquement homogène, à partir de l'étude distincte des mouvements propres et des vitesses radiales sans avoir besoin de connaître de parallaxe trigonométrique.

Supposant les vitesses spatiales distribuées selon une loi de Gauss telle que

$$\mathbf{u}^2 = \mathrm{E}(u^2) = \mathrm{U}^2 + \mathrm{E}({}^{\star}u^2) = \mathrm{U}^2 + (u^2), \quad \ldots$$

[*voir* notations dans la Note (1)], les vitesses radiales d'une étoile de coordonnées galactiques (l, b) sont distribuées en

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi(\mathrm{Q}_1+\sigma_1^2)}}\exp\left\{\frac{(\rho-\mathbf{P})^2}{2(\mathrm{Q}_1+\sigma_1^2)}\right\}, \qquad \text{avec} \quad \mathbf{P} = \mathrm{U}\cos l\cos b + \mathrm{V}\sin l\cos b + \mathrm{W}\sin b$$

(σ_1 est l'erreur-type de mesure de ρ),

$$\mathrm{Q}_1 = (u^2)\cos^2 l\cos^2 b + 2(uv)\sin l\cos l\cos^2 b + 2(uw)\cos l\cos b\sin b$$
$$+ (v^2)\sin^2 l\cos^2 b + 2(vw)\sin l\cos b\sin b + (w^2)\sin^2 b.$$

La loi de probabilité de p est, pour la même étoile

$$\frac{k}{\sqrt{2\pi(\mathrm{Q}_2+k^2\sigma_2^2)}}\exp\left\{-\frac{(kp-k\mathrm{P})^2}{2(\mathrm{Q}_2+k^2\sigma_2^2)}\right\}, \qquad \text{avec} \quad k\mathrm{P} = -\mathrm{U}\sin l + \mathrm{V}\cos l$$

(σ_2 erreur sur $p = 4,72\, r_0\, \mu_l \cos b$),

$$\mathrm{Q}_2 = (u^2)\sin^2 l - 2(uv)\sin l\cos l + (v^2)\cos^2 l,$$

et de même pour q.

Considérant par exemple, p et q comme indépendants, ce qui est le cas lorsque l'on étudie les mouvements propres du G. C. ou de tout catalogue fondamental (supposer μ_α et μ_δ comme donnés simultanément donne lieu à des calculs analogues mais avec $\mathrm{Q}_2 = \mathrm{Q}_3$) la probabilité d'obtenir les valeurs observées p, q et ρ est alors donnée pour N étoiles par la formule

$$\log \mathrm{Pr} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{N}}\frac{(\rho-\mathbf{P})^2}{\mathrm{Q}_1+\sigma_1^2} - \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{N}}\frac{(kp-k\mathrm{P})^2}{\mathrm{Q}_2+k^2\sigma_2^2} - \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{N}}\frac{(kq-k\mathrm{Q})^2}{\mathrm{Q}_3+k^2\sigma_3^2}$$
$$+ 2\mathrm{N}\log k - \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{N}}\log(\mathrm{Q}_1+\sigma_1^2)(\mathrm{Q}_2+k^2\sigma_2^2)(\mathrm{Q}_3+k^2\sigma_3^2) - 3\mathrm{N}\log 2\pi.$$

Nous nous proposons de chercher les valeurs de U, V, W, (u^2) et k rendant

(*) Séance du 14 décembre 1955.

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1714.

maximum Pr. La dérivation par rapport à U, V, W, k et au facteur d'homogénéité de Q donne après simplification

$$U = U_1 + kU_2, \tag{1}$$

$$V = V_1 + kV_2, \tag{2}$$

$$W = W_1 + kW_2, \tag{3}$$

$$\begin{aligned} k^2 \Bigg[& \sum_N \left(\frac{p^2}{Q_2} + \frac{q^2}{Q_3}\right) - U_2 \sum_N \left(\frac{p_1}{Q_2} + \frac{q_1}{Q_3}\right) \\ & - V_2 \sum_N \left(\frac{p_2}{Q_2} + \frac{q_2}{Q_3}\right) - W_2 \sum_N \left(\frac{p_3}{Q_2} + \frac{q_3}{Q_3}\right) \Bigg] \\ & + k \Bigg[2U_2 \sum_N \frac{\rho_1}{Q_1} + 2V_2 \sum_N \frac{\rho_2}{Q_1} + 2W_2 \sum_N \frac{\rho_3}{Q_1} \\ & \qquad - U_1 \sum_N \left(\frac{p_1}{Q_2} + \frac{q_1}{Q_3}\right) - V_1 \sum_N \left(\frac{p_2}{Q_2} + \frac{q_2}{Q_3}\right) - W_1 \sum_N \left(\frac{p_3}{Q_2} + \frac{q_3}{Q_3}\right) \Bigg] \\ & - 2 \left[\sum_N \frac{\rho_2}{Q_1} - U_1 \sum_N \frac{\rho_1}{Q_1} - V_1 \sum_N \frac{\rho_2}{Q_2} - W_1 \sum_N \frac{\rho_3}{Q_1} \right] = 0, \end{aligned} \tag{4}$$

$$N = \sum_N \frac{\rho^2}{Q_1} - U \sum_N \frac{\rho_1}{Q_1} - V \sum_N \frac{\rho_2}{Q_1} - W \sum_N \frac{\rho_3}{Q_1} \tag{5}$$

U_i étant racines des systèmes d'équations (pour simplifier l'écriture, nous avons posé $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0$)

$$U_i \sum_N \left(\sum_i \frac{g_{i1}^2}{Q_1} \right) + V_i \sum_N \left(\sum_i \frac{g_{i1} g_{i2}}{Q_1} \right) + W_i \sum_N \left(\sum_i \frac{g_{i1} g_{i3}}{Q_1} \right) = H_i,$$

$$H_1 = \sum_N \frac{\rho_1}{Q_1}, \qquad H_2 = \sum_N \left(\frac{p_1}{Q_2} + \frac{q_1}{Q_3} \right)$$

et les deux équations analogues.

Pratiquement nous partons d'un premier ellipsoïde E_1, de symétrie autour de $l = l_0$, $b = 0$ et d'axes S_1, $S_2 = S_3$ par exemple, d'où $Q_1(l, b)$, Q_2, Q_3 et U, V, W, $K(l_0, S_1, S_2)$ la dépendance devant être faible car l_0 n'intervient que dans la pondération des données. On en déduit facilement $P_r(l_0, S_1, S_2)$ pour plusieurs valeurs de l_0 et du rapport $S_1 : S_2$ donc l'ellipsoïde obtenu pour le maximum de P_r. En fait, généralement une itération suffira, surtout en ce qui concerne le calcul de k, si E_2 est peu différent de E_1.

L'équation exacte en l_0 est

$$\begin{aligned} & \sum_N \cos^2 b \sin 2(l - l_0) \left[\frac{(\rho - \mathbf{P})^2}{Q_1^2} - \frac{1}{Q_1} \right] \\ & + \sum_N \sin 2(l - l_0) \left[\frac{(kp - k\mathrm{P})^2}{Q_2^2} - \frac{1}{Q_2} \right] + \ldots \\ & + \sum_N \sin^2 b \sin^2(l - l_0) \left[\frac{(kp - k\mathrm{Q})^2}{Q_3^2} - \frac{1}{Q_3} \right] = 0. \end{aligned}$$

Bien qu'entraînant de longs calculs qui vont être entrepris en commençant par les naines pour lesquelles les erreurs d'observations sont négligeables, la méthode proposée est plus correcte que celle des moindres carrés en ce qu'elle attache à chaque information un poids $Q_i(l, b)$ tenant compte du caractère non maxwellien de la distribution des vitesses. De plus nous ne mélangeons jamais des informations aussi hétérogènes que des mouvements propres, des vitesses radiales et des parallaxes. Nos seules hypothèses sont que :

1° les vitesses ont une distribution gaussienne;

2° les distances sont connues à un facteur multiplicatif près;

3° la population est homogène (ce que l'on peut vérifier par des méthodes statistiques comme celle indiquée dans la Note II).

Dans le cas d'une distribution maxwellienne les formules (1) à (5) deviennent

$$U = \bar{\rho}_1 + k\bar{t}_1, \tag{1'}$$

$$V = \bar{\rho}_2 + k\bar{t}_2, \tag{2'}$$

$$W = \bar{\rho}_3 + k\bar{t}_3, \tag{3'}$$

$$k^2[\text{dispersion des } t]^2 + k[\bar{\rho}_1\bar{t}_1 + \bar{\rho}_2\bar{t}_2 + \bar{\rho}_3\bar{t}_3] - 2[\text{dispersion des } \rho]^2 = 0, \tag{4'}$$

$$\bar{S}^2 = k^2(\text{dispersion des } t)^2 - (\text{dispersion des } \rho)^2. \tag{5'}$$

La formule (41) généralise directement celle relative à l'estimation de parallaxes séculaires par la méthode des vitesses tangentielles résiduelles.

Un dernier contrôle est possible; connaissant k, nous pouvons calculer, pour diverses valeurs de ΔM, les moments de la distribution des vitesses par la méthode déjà donnée et conduisant au système d'équations

$$\begin{array}{llllll}
(1-A)\mathbf{u}^2 & & & & -E\mathbf{wu} & -F\mathbf{uv} = K\bar{t}_1^2 - \bar{\rho}_1^2 \\
 & (1-B)\mathbf{v}^2 & & -D\mathbf{vw} & & = K\bar{t}_2^2 - \bar{\rho}_2^2 \\
 & & (1-C)\mathbf{w}^2 & -D\mathbf{vw} & -E\mathbf{wu} & -F\mathbf{uv} = K\bar{t}_3^2 - \bar{\rho}_3^2 \\
 & -D\mathbf{v}^2 & -D\mathbf{w}^2 & -A\mathbf{vw} & -F\mathbf{wu} & -E\mathbf{uv} = 2(K\bar{t}_3\bar{t}_2 - \bar{\rho}_3\bar{\rho}_2) \\
-E\mathbf{u}^2 & & -E\mathbf{w}^2 & -F\mathbf{vw} & +B\mathbf{wu} & -D\mathbf{uv} = 2(K\bar{t}_1\bar{t}_3 - \bar{\rho}_1\bar{\rho}_3) \\
\mathbf{u}^2 - F & -F\mathbf{v}^2 & & -E\mathbf{vw} & -D\mathbf{wu} & +C\mathbf{uv} = 2(K\bar{t}_2\bar{t}_1 - \bar{\rho}_2\bar{\rho}_1)
\end{array}$$

ou

$$K^{-1} = h^2(1+\sigma^2), \quad A = 2\,\overline{\cos^2 l \cos^2 b}, \quad B = 2\,\overline{\sin^2 l \cos^2 b}, \quad C = 2\,\overline{\sin^2 b},$$

$$D = 2\,\overline{\sin l \cos b \sin b}, \quad E = 2\,\overline{\cos l \cos b \sin b}, \quad F = 2\,\overline{\sin l \cos l \cos^2 b}.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les fluctuations d'un champ quantique et la « structure » du photon.* Note (*) de Mme **Cecilia Mossin Kotin**, présentée par M. Louis de Broglie.

V. Weisskopf (1) en employant la théorie des « lacunes » a obtenu pour les

(*) Séance du 7 novembre 1955.

(1) *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 72.

fluctuations de la densité de charge d'un électron de Dirac, se rapportent à deux points de l'espace $\vec{r}$ et $\vec{r'}$, l'expression suivante :

$$(1)\qquad \langle \Delta\rho(\vec{r})\,\rho(\vec{r'})\rangle_1 = \frac{e^2mc}{h}\,\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\,\frac{\partial}{\partial(|\vec{r}-\vec{r'}|)}\,\frac{i}{2\pi}\,H_0^{(1)}\left\{\frac{imc}{h}|\vec{r}-\vec{r'}|\right\}$$
$$+ \text{ termes correspondant au vide.}$$

Dans le présent travail nous avons calculé, en considérant la densité d'énergie d'un champ de rayonnement, les fluctuations intrinsèques qui, selon la théorie quantique y sont inhérentes.

Pour obtenir $\langle \Delta\eta(\vec{r})\,\eta(\vec{r'})\rangle$ nous avons dérivé l'opérateur $\eta(\vec{r})\,\eta(\vec{r'})$ correspondant au champ quantique de rayonnement

$$\vec{A}_{op} = \sum_k \{ b_k\vec{A}_k + b_k^*\vec{A}_k^* \}; \qquad \vec{A}_k = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{L^3}}\,\vec{a}_k\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}$$

et nous l'avons fait opérer sur une fonction d'onde de forme

$$\Gamma = \prod_k H_{n_k}(q_k)\, e^{-i\left(n_k+\frac{1}{2}\right)\omega_k t}.$$

Nous avons discuté les deux cas suivants : 1° champ vide; 2° un seul photon dans le champ.

1° Les fluctuations de la densité de l'énergie quand il s'agit d'un champ vide, prennent la forme

$$\langle \eta(\vec{r})\,\eta(\vec{r'})\rangle_0 - \langle \eta(\vec{r})\rangle_0\,\langle \eta(\vec{r'})\rangle_0$$
$$= \frac{1}{L^6}\sum_{kl}\frac{\hbar^2}{8\,\omega_k\omega_l}\left\{ \vec{a}_k\vec{a}_l\,\omega_k\omega_l + c^2\left(\vec{a}_k\wedge\vec{k}_k\right)\left(\vec{a}_l\wedge\vec{k}_l\right)\right\}^2 e^{i\,(\vec{k}_k+\vec{k}_l)\,(\vec{r}-\vec{r'})}.$$

2° Dans le cas où il y a un photon présent, on trouve

$$\langle \eta(\vec{r})\,\eta(\vec{r'})\rangle_1$$
$$= \frac{1}{L^6}\Bigg\{ \sum_{k_m}\frac{1}{4}\hbar^2\omega_k\omega_m + \sum_{k_m}\frac{1}{8}\,\frac{\hbar^2}{\omega_k\omega_m}\left\{ \vec{a}_k.\vec{a}_m\,\omega_k\omega_m + c^2\left(\vec{a}_k\wedge\vec{k}_k\right)\left(\vec{a}_m\wedge\vec{k}_m\right)\right\}^2 e^{i(\vec{k}_k+\vec{k}_m)\,(\vec{r}-\vec{r'})}$$
$$+ \hbar\omega_s\sum_m \hbar\omega_m + \hbar^2\omega_s^2$$
$$+ \sum_k \frac{1}{4}\,\frac{\hbar^2}{\omega_k\omega_s}\left\{ \vec{a}_k.\vec{a}_s\,\omega_k\omega_s + c^2\left(\vec{a}_k\wedge\vec{k}_k\right)\left(\vec{a}_s\wedge\vec{k}_s\right)\right\}^2 e^{i(\vec{k}_k+\vec{k}_s)\,(\vec{r}-\vec{r'})}$$
$$+ \sum_{k\neq s} \frac{1}{4}\,\frac{\hbar^2}{\omega_k\omega_s}\left\{ \vec{a}_k.\vec{a}_s\,\omega_k\omega_s + c^2\left(\vec{a}_k\wedge\vec{k}_k\right)\left(\vec{a}_s\wedge\vec{k}_s\right)\right\}^2 e^{i(\vec{k}_k-\vec{k}_s)\,(\vec{r}-\vec{r'})}\Bigg\},$$

les deux premiers termes représentent le vide, les deux derniers, les fluctuations du photon dues à l'interférence avec le vide.

La somme sur les polarisations du photon peut être effectuée immédiatement

et l'on trouve que cette somme dépend seulement de la direction de propagation du photon et non de sa polarisation $\vec{a}_s$.

Après avoir évalué les intégrales de Fourier, on obtient explicitement

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} &\langle \Delta\eta(\vec{r})\,\eta(\vec{r}\,')\rangle_0 = \hbar^2 c^2 \left\{ \frac{6}{\pi^4(\vec{r}-\vec{r}\,')^8} - \{\delta'(|\vec{r}-\vec{r}\,'|)\}^2 \right\},\\ &\langle \Delta\eta(\vec{r})\,\eta(\vec{r}\,')\rangle_1 = \hbar^2 c^2 \left\{ \frac{6}{\pi^4(\vec{r}-\vec{r}\,')^8} - \{\delta'(|\vec{r}-\vec{r}\,'|)\}^2 - \frac{\cos \vec{k}_s(\vec{r}-\vec{r}\,')}{L^3} \right.\\ &\qquad\qquad \left. \times \left\{ \frac{k_s}{2\pi^2(\vec{r}-\vec{r}\,')^4} + i\vec{k}_s.\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\delta(|\vec{r}-\vec{r}\,'|) \right\} \right\} - \frac{\hbar^2\omega_s^2}{L^6}. \end{aligned}\right.$$

Ces dernières expressions montrent l'existence d'interférences entre les oscillations de l'état zéro du vide, en accord avec la statistique de Bose. En plus, (2) montre les interférences du photon considéré avec le vide.

(1) et (2) correspondent, *mutatis mutandis*, à des cas semblables, l'un appliqué à un champ contenant un électron, l'autre à un champ de rayonnement constitué par un seul photon.

L'existence de corrélations entre les fluctuations de la densité de charge en deux points différents de l'espace indique que l'électron de Dirac a une « structure ». De la même façon on peut conclure que, puisque les corrélations (du premier ordre) entre les fluctuations de la densité de l'énergie correspondant à deux points différents d'un champ de rayonnement avec un seul photon sont différentes de zéro, le photon ne peut pas être considéré comme un point [2]. La structure de l'électrodynamique de Maxwell, une fois quantifiée, donne ainsi, une première indication sur ce que nous pouvons appeler une « structure du photon ». En (2), l'ensemble de termes qui suivent les deux premiers est l'expression de cette structure.

On peut remarquer que, dans les deux cas, les fluctuations d'une grandeur du champ dans un même point sont infinies. Ce résultat est susceptible de se trouver modifié dans une théorie plus complète. En effet, nous n'avons aucune raison pour croire que les relations linéaires de Maxwell et de Dirac restent valables pour des champs et des densités extrêmes. En effet, la polarisation du vide due a un champ fort et l'énergie du champ électromagnétique lorsque les densités de charge sont grandes tendent a diminuer la grandeur de cette fluctuation.

On peut tirer plus de détails sur les fluctuations du champ en étudiant les moments d'ordre supérieur

$$\langle \Delta\rho(\vec{r}_1)\,\rho(\vec{r}_2)\ldots\rho(\vec{r}_n)\rangle; \qquad \langle \Delta\eta(\vec{r}_1)\,\eta(\vec{r}_2)\ldots\eta(\vec{r}_n)\rangle.$$

([2]) E. WIGNER, *Rev. Mod. Phys.*, **21**, 1949, p. 400.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les « identités de Bianchi » de la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger*. Note de Mme **Judith Winogradzki**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie les identités auxquelles satisfont les équations de tout système fort dont l'hamiltonien a même U-variance que l'hamiltonien du champ généralisé. On montre la liaison avec le théorème de Noether.

Les équations du champ généralisé sont les équations du « système fort »

$$(1)\qquad \mathfrak{g}^{\underset{\vee}{ik}}{}_{,k}=0,\qquad V_i^{km}=0,\qquad W_{\underline{ik}}=0,\qquad W_{\underset{\vee}{ik},m}+W_{\underset{\vee}{km},i}+W_{\underset{\vee}{mi},k}=0$$

dont l'hamiltonien est la densité de courbure de l'Univers

$$(2)\qquad \mathfrak{R}=\mathfrak{g}^{ik}(\Gamma^m_{ik,m}-\Gamma^m_{im,k}+\Gamma^{\ m}_{pm}\Gamma^p_{ik}-\Gamma^m_{ik}\Gamma^p_{mk})$$ (1), (2).

Ces équations sont invariantes par rapport au groupe U qui se compose des transformations de coordonnées et des λ-transformations

$$(3)\qquad \lambda(x^i)=x^i,\qquad \lambda(g_{ik})=g_{ik},\qquad \lambda(\Gamma^i_{km})=\Gamma^i_{km}+\delta^i_k\lambda_m,$$

λ_k étant un champ vectoriel arbitraire (1), (2), (3). Dans cette Note, nous étudions les identités auxquelles satisfont les équations de tout système fort dont l'hamiltonien a même U-variance que l'hamiltonien du champ généralisé. Bien qu'une partie de ces identités aient déjà été étudiées (1) et que, de plus, c'est l'établissement séparé des autres qui soit le plus rapide, nous procédons globalement, afin de mettre en évidence la liaison avec le théorème de E. Noether (4).

Désignons par $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{X}'$, ... les grandeurs qui ont même U-variance que l'hamiltonien du champ généralisé. D'après les définitions (2) et (3), ce sont des densités scalaires telles que

$$(4)\qquad \lambda(\mathfrak{X})=\mathfrak{X}-2\,\mathfrak{g}^{\underset{\vee}{ik}}\lambda_{i,k},$$

On montre aisément qu'il existe une infinité de telles grandeurs.

Il résulte de la définition des grandeurs $\mathfrak{X}$ que les intégrales

$$I=\int_D(\mathfrak{X}-\mathfrak{X}')\,d\tau$$

---

(1) A. Einstein, *Generalization of Gravitation Theory. Appendix II of the Meaning of Relativity*, Princeton, 1953. Nous utilisons les notations de ce Mémoire; en particulier, $A_{,i}$ signifie $\partial A/\partial x^i$, V_i^{km} et W_{ik} sont les dérivées hamiltoniennes de l'hamiltonien par rapport à Γ^i_{km} et $\mathfrak{g}^{ik}$. Les autres dérivées hamiltoniennes seront désignées par $\delta\ldots/\delta\ldots$.

(2) A. Einstein, *Extension du groupe relativiste*. Dans *Louis de Broglie, Physicien et Penseur*, Paris, 1953.

(3) J. Winogradzki, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1359. *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 438.

(4) *Göttinger Nachrichten*, 1918, p. 235.

sont, quel que soit l'hypervolume D, invariantes par rapport au groupe U. D'après le théorème de Noether ([4]), les dérivées hamiltoniennes de $\mathfrak{A} - \mathfrak{A}'$ par rapport au tenseur métrique et à la connexion affine satisfont donc à quatre équations algébriques

$$\underset{(0)}{\mathrm{N}^i}(\mathfrak{A} - \mathfrak{A}') = 0, \tag{5}$$

résultant de l'invariance de I par rapport au sous-groupe des λ-transformations et à quatre équations du premier ordre

$$\underset{(1)}{\mathrm{N}^i}(\mathfrak{A} - \mathfrak{A}') = 0, \tag{6}$$

résultant de l'invariance de I par rapport au sous-groupe des transformations de coordonnées. Les identités de Noether sont linéaires et homogènes par rapport aux dérivées hamiltoniennes de la fonction que l'on intègre. Les équations (5) et (6) peuvent donc s'écrire

$$\underset{(0)}{\mathrm{N}^i}(\mathfrak{A}) = \underset{(0)}{\mathrm{N}^i}(\mathfrak{A}'), \tag{5'}$$

$$\underset{(1)}{\mathrm{N}^i}(\mathfrak{A}) = \underset{(1)}{\mathrm{N}^i}(\mathfrak{A}'). \tag{6'}$$

Les identités (6′) sont triviales. L'intégrale $\int_{\mathrm{D}} \mathfrak{A}\, d\tau$ est en effet invariante par rapport au sous-groupe des transformations de coordonnées. Donc

$$\underset{(1)}{\mathrm{N}^i}(\mathfrak{A}) = 0. \tag{6''}$$

Les identités (6″) ont été étudiées ([1]). Explicitons les identités (5′). La variation d'une intégrale

$$\mathrm{J} = \int_{\mathrm{D}} \mathfrak{B}(g_{ik}, g_{ik,m}, \ldots; \Gamma_{km}, \Gamma^i_{km,p}, \ldots)\, d\tau$$

pour une λ-transformation infinitésimale dont le vecteur λ_k ainsi que ses dérivées jusqu'à un ordre suffisant s'annulent à la limite de D est

$$\Delta \mathrm{J} = \int_{\mathrm{D}} \delta^i_k \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta \Gamma^i_{km}} \lambda_m\, d\tau. \tag{7}$$

D'où, si l'intégrale J est invariante par rapport aux λ-transformations quel que soit D,

$$\delta^i_k \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta \Gamma^i_{km}} = \underset{(0)}{\mathrm{N}^m}(\mathfrak{B}) = 0. \tag{8}$$

Explicitement, les identités (5′) s'écrivent donc

$$\delta^i_k \frac{\delta \mathfrak{A}}{\delta \Gamma^i_{km}} = \delta^i_k \frac{\delta \mathfrak{A}'}{\delta \Gamma^i_{km}}. \tag{5''}$$

Pour calculer effectivement ces expressions, utilisons une grandeur $\mathfrak{A}$ de

structure particulièrement simple, afin d'alléger les calculs. Si l'on choisit

$$\mathfrak{A} = \frac{4}{3} \mathfrak{g}^{\overset{ik}{\vee}} \Gamma_{i,k},$$

le résultat est immédiat. On obtient $2\mathfrak{g}^{\overset{mr}{\vee}}{}_{,r}$. Donc, *toute* grandeur $\mathfrak{A}$ satisfait à

$$(5''') \qquad \delta^i_k \frac{\delta \mathfrak{A}}{\delta \Gamma^i_{km}} - 2\mathfrak{g}^{\overset{mr}{\vee}}{}_{,r} = 0.$$

Ces 4 identités, déduites de la λ-variance de $\mathfrak{A}$, lient les équations auxquelles satisfont les équations du système fort dont $\mathfrak{A}$ est l'hamiltonien. Elles complètent les « identités de Bianchi » déduites de la variance relativiste de l'hamiltonien [1].

Les identités (5‴) lient non pas l'ensemble des équations du champ, mais seulement les 4 équations $\mathfrak{g}^{\overset{ik}{\vee}}{}_{,k} = 0$ posées à priori et les 16 équations

$$\frac{\delta \mathfrak{A}}{\delta \Gamma^{(k)}_{(k)m}} \equiv V^{(k)m}_{(k)} = 0$$

obtenues en faisant varier les 16 variables non λ-invariantes $\Gamma^{(k)}_{(k)m}$; les parenthèses indiquent l'absence de sommation. La forme des identités (5‴) est indépendante de l'hamiltonien du système fort considéré, contrairement à celle des « identités de Bianchi » déduites de la variance relativiste de l'hamiltonien. Dans ces dernières identités, le coefficient de $\mathfrak{g}^{\overset{km}{\vee}}{}_{,m}$ est en effet $W_{\underset{\vee}{ik}}$ [1].

D'après (5‴)

$$\delta^i_k \left(\frac{\delta \mathfrak{A}}{\delta \Gamma^i_{km}} \right)_{,m} = 0.$$

Cette identité lient les 16 équations du champ obtenues en faisant varier les variables non λ-invariantes. On peut la déduire de l'invariance de l'intégrale $\int_D \mathfrak{A}\, d\tau$ par rapport au sous-groupe des λ-transformations dont le vecteur λ_k est un gradient.

ÉLECTRICITÉ. — *Cellule à électrodes fixes pour la mesure de la constante diélectrique d'un liquide.* Note (*) de M. Claude Abgrall, présentée par M. Eugène Darmois.

On décrit un modèle de cellule pour mesures rapides et très reproductibles dont les caractéristiques principales sont le mode de fixation relatif des électrodes et le système de déconnexion.

Beaucoup de mesures de constantes diélectriques de liquides en vue d'applications physicochimiques (étude de solutions diluées dans un intervalle de

(*) Séance du 19 décembre 1955.

concentration et de température limités) sont des mesures différentielles où la reproductibilité mécanique et thermique joue un rôle essentiel.

Cette exigence peut être satisfaite d'une manière simple et efficace par une cellule à électrodes cylindriques fixes telle que celle représentée en coupe (*fig.* 1). Les deux électrodes (laiton doré ou acier inoxydable) sont immergées

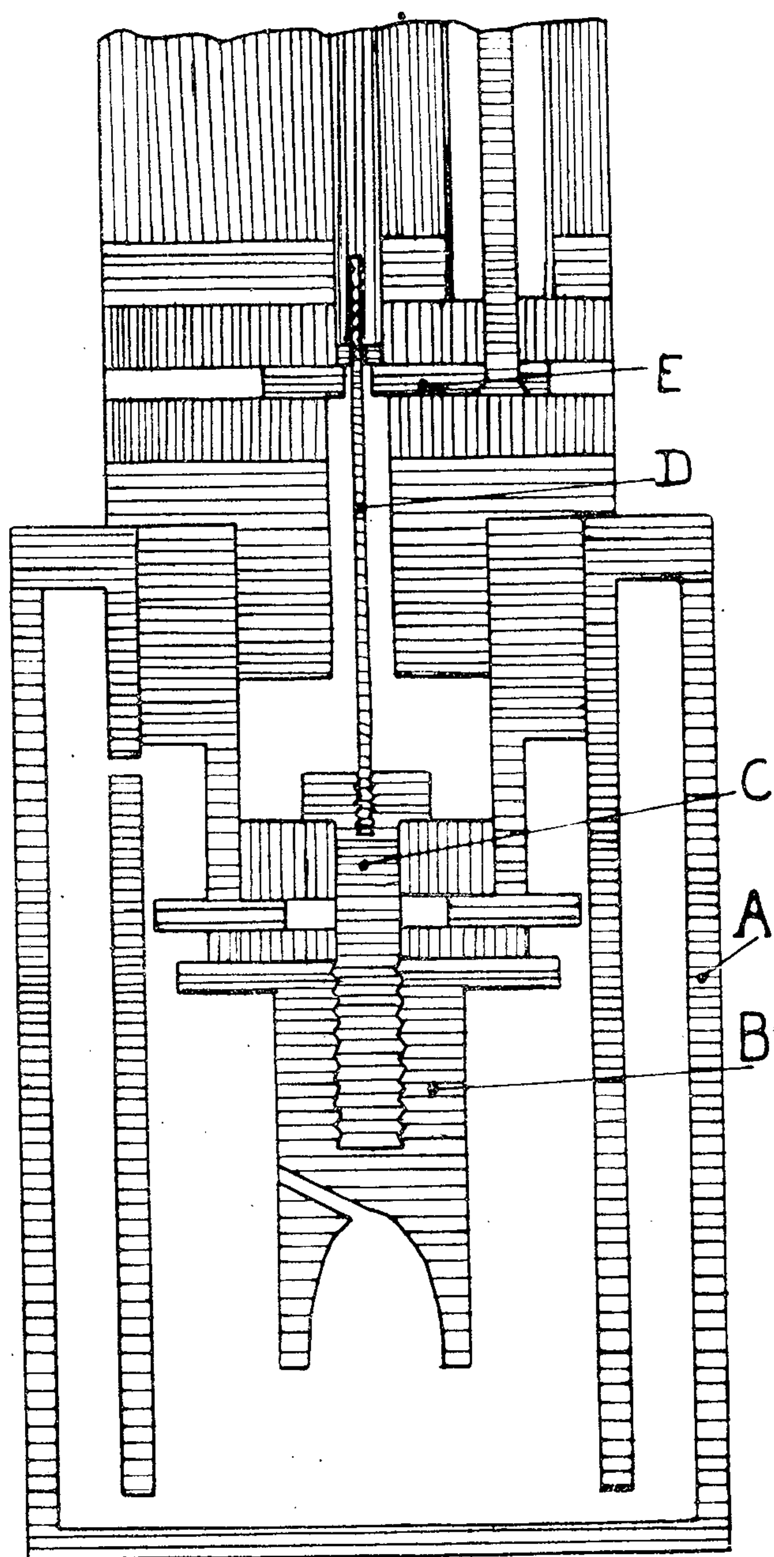
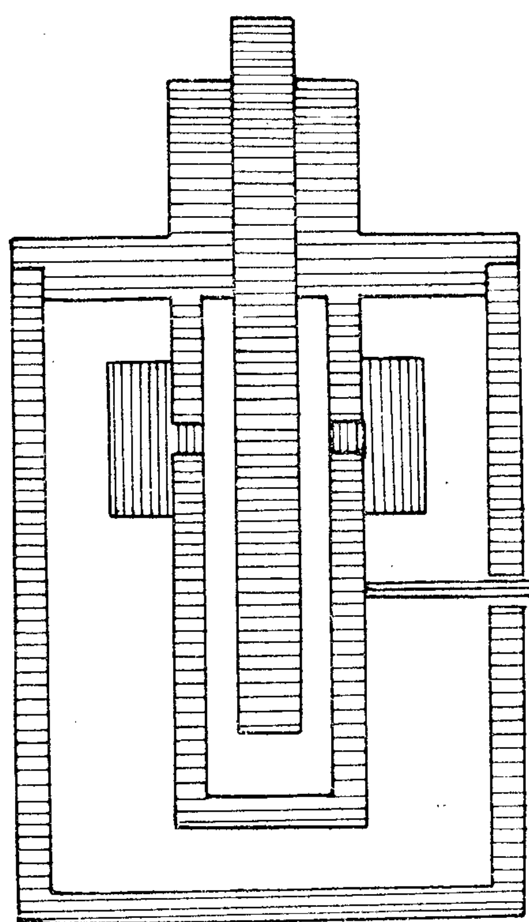


Fig. 1.


Fig. 2.

dans le liquide contenu dans un bac A en verre ou mieux en métal. L'électrode haut potentiel intérieure B est maintenue à l'aide de deux rondelles isolantes en téflon par la vis C qui assure également la liaison électrique; ce mode de fixation électrode-isolant assure une excellente étanchéité, permet d'éviter l'emploi de colle ou de ciment susceptible d'entrer en interaction avec le liquide (cas de certains solvants et d'acides) et de plus la facilité de démontage permet de choisir dans un jeu d'électrodes B celle dont le diamètre est adapté à l'ordre de grandeur de la constante diélectrique à mesurer.

Dans le circuit de mesure, la cellule est branchée en parallèle avec un condensateur variable étalon et l'on opère par substitution. Pour diminuer l'influence de la self de la connexion de la cellule (qui conduit à une correction importante lorsque le liquide a des pertes notables), la jonction commune de la cellule et de l'étalon avec le reste du circuit se fait le plus près possible de l'électrode haut potentiel de la cellule. Dans le montage de mesure utilisé [circuit oscillant à résonance de tension précédemment décrit ([1])], trois connexions partent de ce point commun, ici matérialisé par une rondelle échancrée E à la périphérie de laquelle aboutissent les trois connexions, la jonction de cette rondelle E avec la vis B se fait axialement par une tige amovible D vissée dans la tête de B et qui bute sur E par un épaulement. La mise hors circuit de la cellule se fait en enlevant la tige D, donc de manière géométriquement reproductible et sans toucher aux connexions du circuit qui n'interviennent pas dans l'étalonnage de la cellule.

La forme des électrodes est telle que le niveau du liquide, tant qu'il est situé entre les parties supérieures au potentiel de la masse, n'intervient pas; cette circonstance permet une grande tolérance sur la quantité de liquide à introduire dans le bac A.

Une bonne définition de la température de la cellule est assurée en immergeant profondément le bac A dans un bain thermostatique, l'allongement des connexions qui en est la conséquence n'est pas, grâce au système de déconnexion, incompatible avec des connexions propres de la cellule très courtes et de plus la partie déconnectable de la cellule est tout entière à une température bien définie, donc étalonnable avec précision.

Dans une cellule à électrode mobile (*fig.* 2), qui, par ailleurs offre des possibilités électriques de mesure plus étendues ([1]), la température du liquide est moins bien définie à cause d'un contact thermique défectueux avec le bain (présence d'une couche d'air entre l'électrode haut potentiel et le blindage) et d'un contact thermique non négligeable avec l'extérieur : l'électrode mobile qui baigne dans le liquide est liée avec le dispositif de repérage de position (vernier ou vis micrométrique) de manière mécaniquement bien définie donc par une partie assez courte et le plus souvent métallique qui a une conductibilité notable.

MAGNÉTOSTATIQUE. — *Expression du potentiel scalaire d'un courant linéaire par une intégrale curviligne.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Le potentiel scalaire V^* d'un courant linéaire fermé d'intensité I, a pour

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1650.

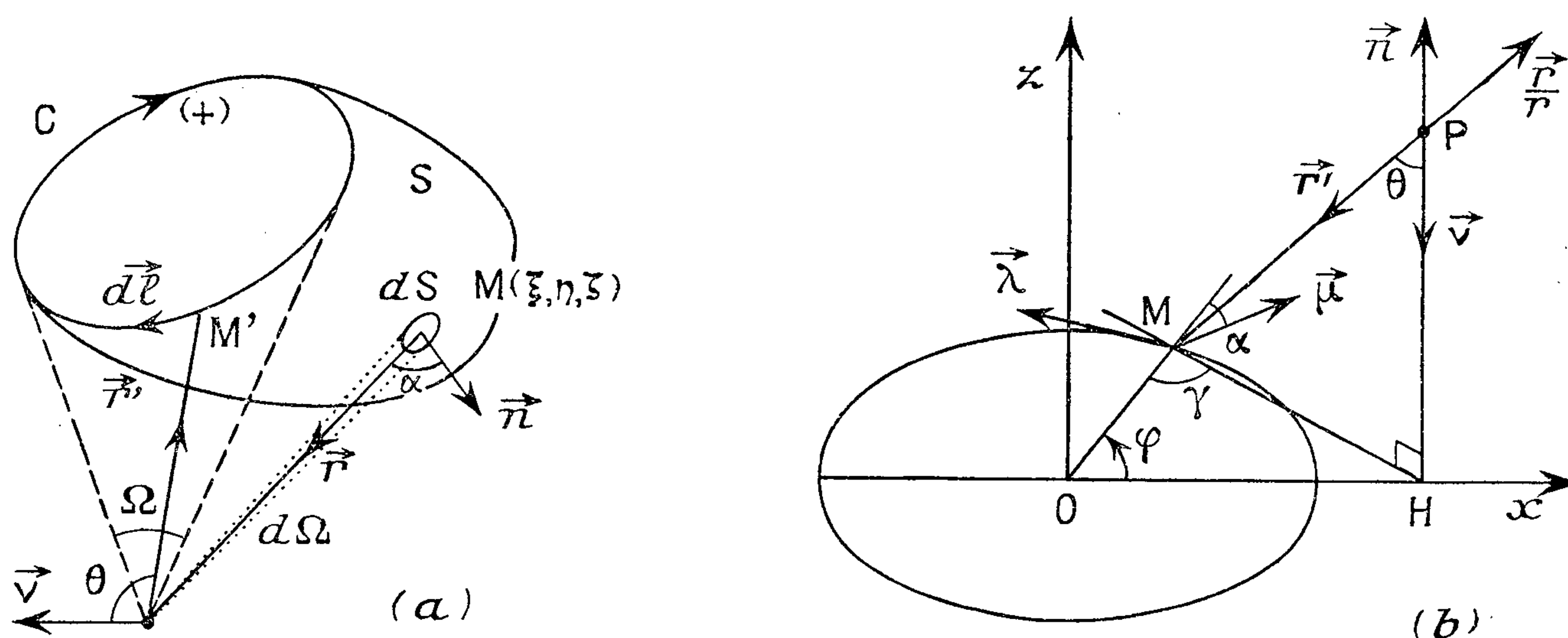
(*) Séance du 14 décembre 1955.

expression [1]

$$(1)\qquad V^* = \frac{I\Omega}{4\pi} = \frac{I}{4\pi}\int_S \left(\vec{n}.\frac{\vec{r}}{r^3}\right) dS.$$

Nous allons montrer que l'angle solide Ω sous lequel, du point P, on voit le feuillet S qui s'appuie sur le contour C du courant, peut se transformer en intégrale curviligne.

Il suffit, pour cela, de trouver un vecteur $\vec{f}$ dont le rotationnel soit égal à $\vec{r}/r^3$. Considérons les coordonnées polaires du point M dans un système ayant P pour origine, $\vec{\nu}$ comme vecteur unitaire de l'axe polaire et $\vec{r}' = \overrightarrow{PM} = -\vec{r}$ (*fig.* 1 *a*). Dans ce système le vecteur $\vec{r}/r^3$ a pour composantes $(-1/r^2, 0, 0)$



dans les directions des r', θ et φ croissants. On voit alors que le vecteur cherché a pour expression

$$(2)\qquad f_{r'} = f_\theta = 0,\qquad f_\varphi = -\frac{1}{r}\,\frac{1-\cos\theta}{\sin\theta} = -\frac{1}{r}\,\frac{\sin\theta}{1+\cos\theta} = -\frac{1}{r}\,\mathrm{tg}\,\frac{\theta}{2}.$$

On a en effet, d'après l'expression du rotationnel en coordonnées polaires,

$$\{\mathrm{rot}\,\vec{f}\}_{(r')} = \frac{1}{r\sin\theta}\,\frac{\partial}{\partial\theta}\{\sin\theta . f_\varphi\} = -\frac{1}{r^2};\qquad \{\mathrm{rot} f\}_\varphi = \{\overrightarrow{\mathrm{rot} f}\}_\theta = 0.$$

Si l'on veut mettre (2) sous la forme vectorielle, on note que le vecteur unitaire de la direction des φ croissants a pour expression $\vec{\mu} = [\vec{\nu}\times\vec{r}']/r\sin\theta$, d'où

$$(3)\qquad \vec{f} = f_\varphi . \vec{\mu} = -\frac{1}{r}\,\frac{1-\cos\theta}{\sin\theta}\,\vec{\mu} = -\frac{1}{r}\,\frac{[\vec{\nu}\times\vec{r}']}{r+(\vec{r}'.\vec{\nu})}.$$

---

(1) *Voir* E. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953.

D'après la formule connue de la transformation des intégrales de surfaces en intégrales curvilignes, on peut écrire

$$(4)\qquad \Omega=\int_{S}\left(\vec{n}.\overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{f}\right)d\mathrm{S}=\int_{C}\left(\vec{f}.\vec{dl}\right)=\int_{C}\left(\vec{f}.\vec{\lambda}\right)dl,$$

en désignant par $\vec{\lambda}$ le vecteur unitaire tangent à la direction positive de la courbe C. Les expressions (3) et (4) sont les formules que nous cherchions.

La fonction $\vec{f}$ donnée par (3) n'est pas la seule qui satisfasse à $\mathrm{rot}\,\vec{f}=\vec{r}/r^3$; comme le rotationnel d'un gradient est toujours nul, on peut aussi prendre $(\vec{f}+\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\Phi)$ où Φ est une fonction scalaire quelconque. Ceci n'entraîne cependant aucune indétermination dans le problème qui nous préoccupe car l'intégrale curviligne de $\left(\vec{dl}.\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\Phi\right)=d\Phi$ donnerait zéro pour une courbe fermée C.

Il y a cependant une certaine indétermination due au fait que l'intégrale curviligne (4) n'est plus discontinue sur la surface initiale S mais sur une autre surface qui est un demi-cylindre s'appuyant sur C et dans la direction $\vec{\nu}$. Il faut donc ajouter une constante dans certaines régions pour que (4) soit identique à (1). On peut d'ailleurs introduire cette possibilité dans l'expression même de $\vec{f}$ puisque l'on peut écrire $(\varepsilon-\cos\theta)$ au lieu de $(1-\cos\theta)$ dans (2), ε étant une constante arbitraire. Le gros avantage de (4) sur (1), c'est que l'on a déjà intégré sur une variable.

Voici un exemple d'application de ces formules dans le cas d'une circonférence d'axe Oz et de rayon a (*fig.* 1 *b*). On a alors

$$(5)\qquad \Omega=-\int_{C}\frac{1}{r}\,\frac{\varepsilon-\cos\theta}{\sin\theta}\left(\vec{\lambda}.\vec{\mu}\right)dl,\qquad \text{avec}\quad \left(\vec{\lambda}.\vec{\mu}\right)=\cos\left(\frac{\pi}{2}+\alpha\right)=-\cos\gamma$$

et

$$dl=a\,d\varphi;\qquad \cos\theta=\frac{z}{r};\qquad \sin\theta=\frac{\overline{\mathrm{MH}}}{r};\qquad -\cos\gamma=\frac{\mathrm{R}^2-a^2-\overline{\mathrm{MH}}^2}{2a\overline{\mathrm{MH}}}.$$

Si l'on pose $\varphi=\pi-2\psi$, il vient

$$(6)\qquad \pi^2=\overline{\mathrm{MH}}^2+z^2=r_1^2-4a\mathrm{R}\sin^2\psi,\qquad \text{avec}\quad r_1=\sqrt{(\mathrm{R}+a)^2+z^2},\qquad \mathrm{R}=\overline{\mathrm{OH}}$$

et

$$(7)\qquad \Omega=-2\int_0^{\frac{\pi}{2}}\left(\varepsilon-\frac{z}{r}\right)\left\{\frac{\mathrm{R}^2-a^2}{r^2-z^2}-1\right\}d\psi.$$

Cette intégrale (7) s'exprime en fonction des intégrales de Legendre de première et de troisième espèce

$$(8)\qquad \mathcal{J}_1=\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\psi}{\sqrt{1-\mathrm{K}^2\sin^2\psi}},\qquad \mathcal{J}_3=\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\psi}{\sqrt{1-\mathrm{K}^2\sin^2\psi}\,[1-m^2\sin^2\psi]},$$

soit

(9) $$\Omega = \varepsilon(1-\varepsilon')\pi + \frac{2z}{r_1}\{\varepsilon'\sqrt{1-m^2}\,\mathcal{J}_3(K, m) - \mathcal{J}_1(K)\},$$

avec

(10) $$\begin{cases} K = \dfrac{\sqrt{4aR}}{r_1}, \\ m = \dfrac{\sqrt{4aR}}{(R+a)}; \end{cases} \quad \varepsilon = \begin{cases} -1 & \text{si } z<0, \\ 0 & \text{si } z=0, \\ 1 & \text{si } z>0; \end{cases} \quad \varepsilon' = \begin{cases} -1 & \text{si } R<a, \\ 0 & \text{si } R=a, \\ 1 & \text{si } R>a; \end{cases} \quad \sqrt{1-m^2} = \varepsilon'\frac{R-a}{R+a}.$$

Le terme en $\mathcal{J}_3$ est discontinu pour $R=a$, car $\mathcal{J}_3$ devient infinie comme $\pi/2\sqrt{(1-K^2)(1-m^2)}$ quand $m \to 1$, mais cette discontinuité est compensée par $-\varepsilon\varepsilon'\pi$. Quand $R=0$, on retrouve la formule classique $\Omega = 2\pi(\varepsilon - \cos\theta)$.

MAGNÉTISME. — *Étude de polarisation rotatoire magnétique dans le ferrite de cuivre à* 10 000 MHz. Note (*) de M. **Ferdy Mayer**, transmise par M. Louis Néel.

Le ferrite de cuivre recuit et trempé montre des résultats très différents en polarisation rotatoire magnétique, résultats que l'on compare avec leurs cycles d'aimantation. Ces mesures s'avèrent un moyen commode pour l'étude des deux variétés du ferrite de cuivre.

Le ferrite de cuivre Fe_2O_3CuO possède à haute température la structure cubique des spinelles qui se transforme en dessous de 760°C, à la suite de légères déformations, en une structure quadratique ([1]). En outre, la répartition des ions tend, à basse température, vers celle qui caractérise les spinelles inverses ([2]).

La phase quadratique présente une faible saturation magnétique et un champ coercitif élevé, de quelques centaines d'œrsteds, tandis que la phase cubique, obtenue par trempe en faux équilibre à la température ambiante, présente une saturation plus élevée avec un champ coercitif voisin de 10 Oe.

A l'aide d'un échantillon de 42,5 mm de long et 6,7 mm de diamètre, nous avons fait des mesures de rotation Faraday dans la bande des 10 000 MHz. La structure cristalline a été contrôlée aux rayons X ([3]). La figure 1 montre le cycle d'hystérésis de rotation en fonction du champ magnétique statique longitudinal. La rotation obtenue est négative (en sens opposé du courant

(*) Séance du 17 octobre 1955.

([1]) L. Weil, F. Bertaut et L. Bochirol, *J. Phys. Rad.*, 11, mai 1950, p. 208-212.

([2]) L. Néel, *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 1, 1949, p. 163; R. Pauthenet, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 710.

([3]) Par MM. Bertaut et Delorme.

statique magnétisant). On remarque que la forme des deux cycles rappelle celle des cycles d'aimantation des deux variétés : champ coercitif moyen et saturation de rotation faible pour la structure quadratique; champ coercitif faible et saturation de rotation nettement plus élevée pour la structure cubique.

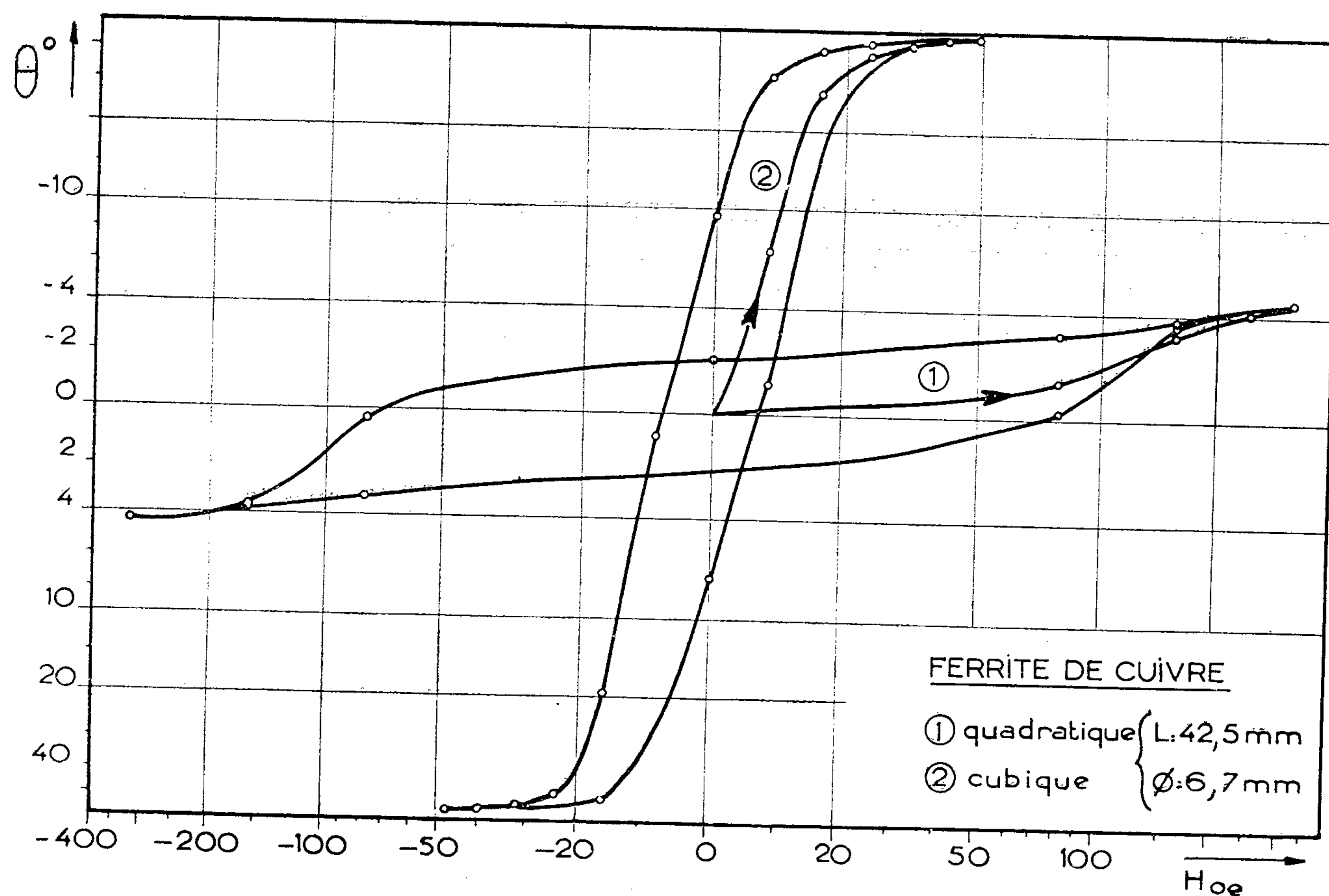


Fig. 1.

La figure 2 montre les pertes dues à l'insertion des deux ferrites dans le guide.

L'échantillon non trempé montre des pertes de l'ordre de 10 dB, variant peu avec le champ (même jusqu'à 4 000 Oe), et probablement dues à des pertes

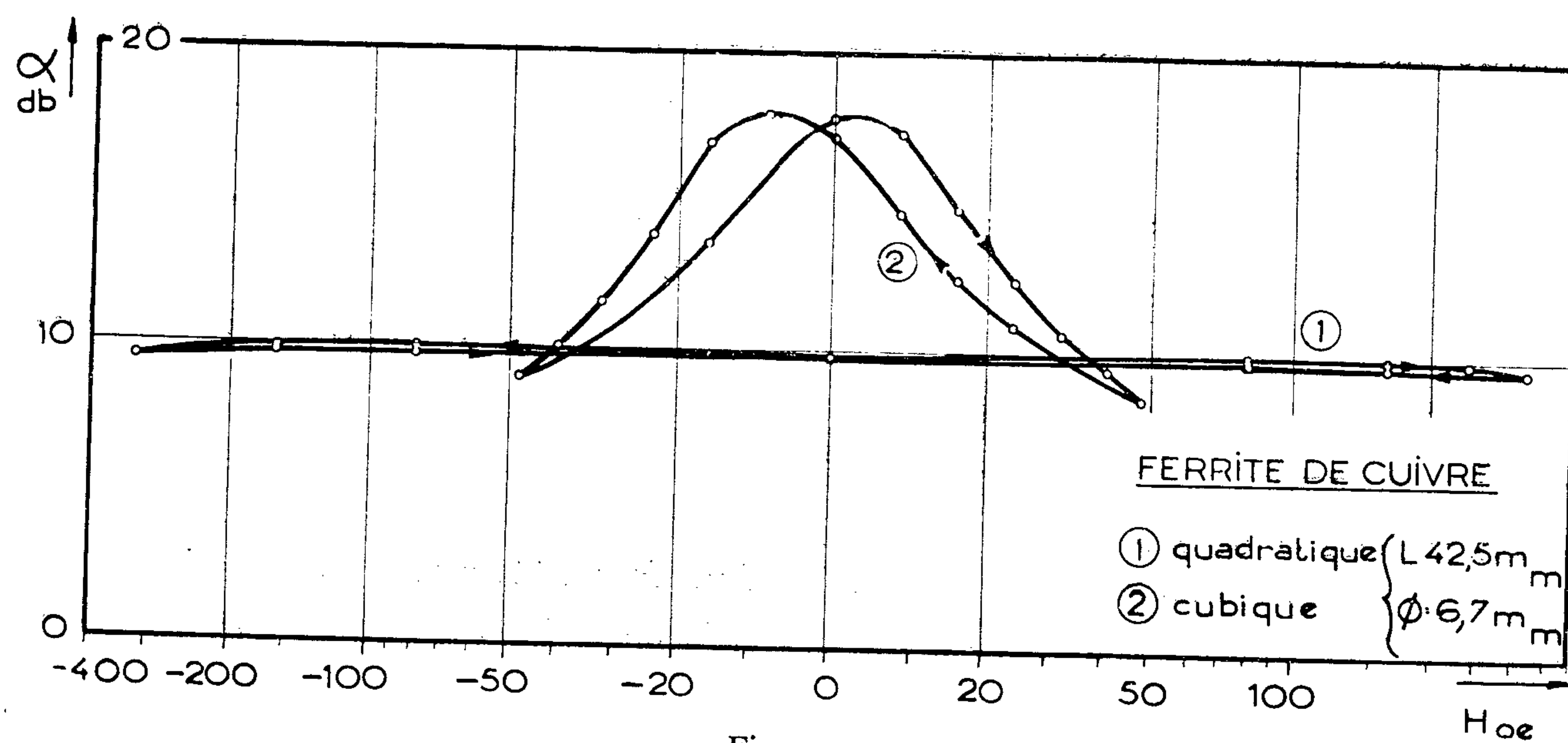


Fig. 2.

diélectriques. Le ferrite trempé a, au contraire, des pertes très variables avec le champ appliqué, ce qui montre que le mécanisme des pertes a complètement changé avec la culture cristalline.

L'étude de l'ellipticité de l'onde ($\varepsilon = 20 \log(E_{max}/E_{min})$, E_{max} et E_{min} correspondant aux champs dirigés suivant les axes de l'ellipse (*fig.* 3) montre dans le type cubique que l'absorption est sélective dès qu'on atteint la satura-

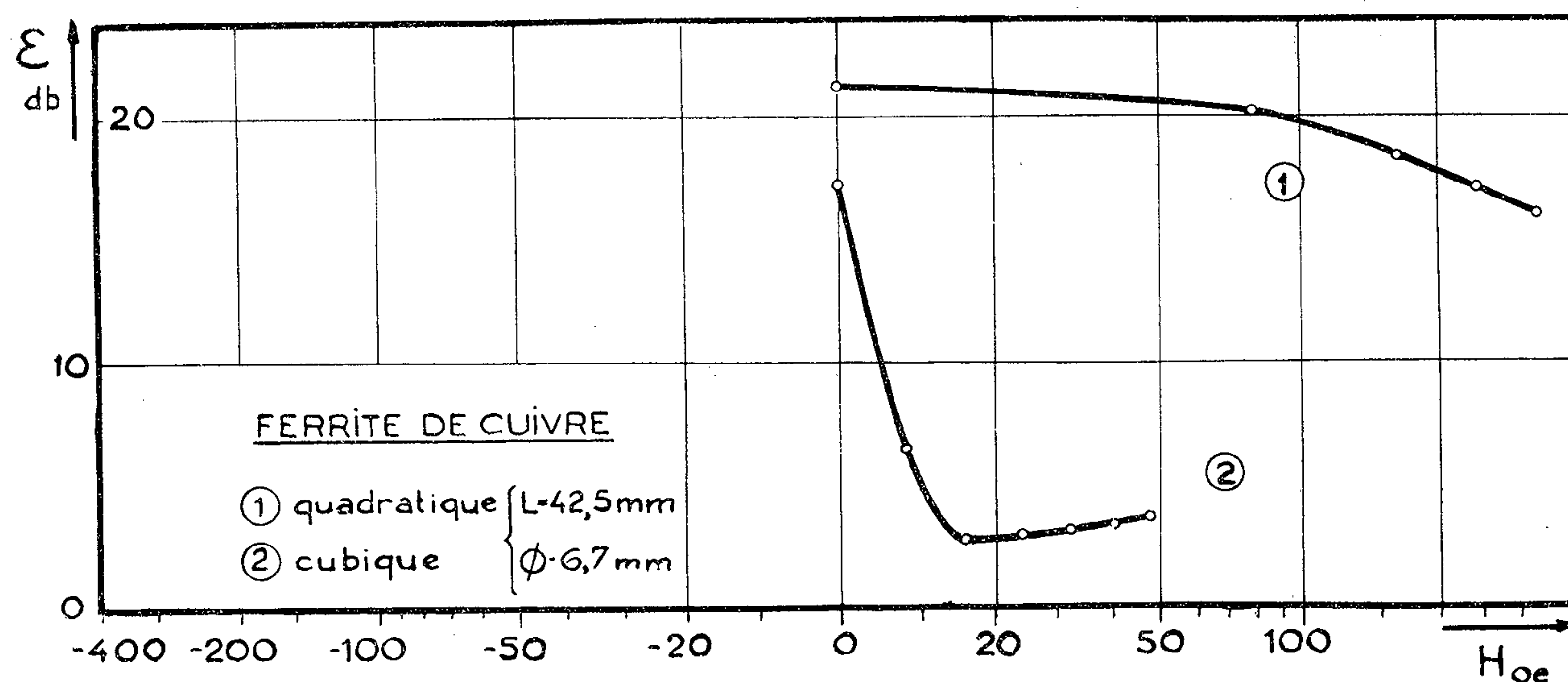


Fig. 3.

tion : l'une des composantes de polarisation circulaire est presque entièrement absorbée dans le ferrite dès un champ de 20 Oe : cet effet ressemble à l'absorption sélective d'une des composantes circulaires à la résonance ferromagnétique, mais il apparaît en fait, pour ce ferrite, bien avant la résonance, qui a lieu pour 1 700 Oe.

Les mesures de polarisation rotatoire magnétique s'avèrent un moyen commode pour l'étude du ferrite de cuivre et de la formation de la phase quadratique; il serait intéressant de comparer les calculs théoriques de rotation sur les deux variétés, à partir de la structure envisagée des sous-réseaux. Une publication ultérieure décrira les résultats obtenus pour des champs plus élevés.

MAGNÉTISME. — *Paramagnétisme de quelques ferrites de terres rares.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Barbier** et **Roland Aléonard**, transmise par M. Louis Néel.

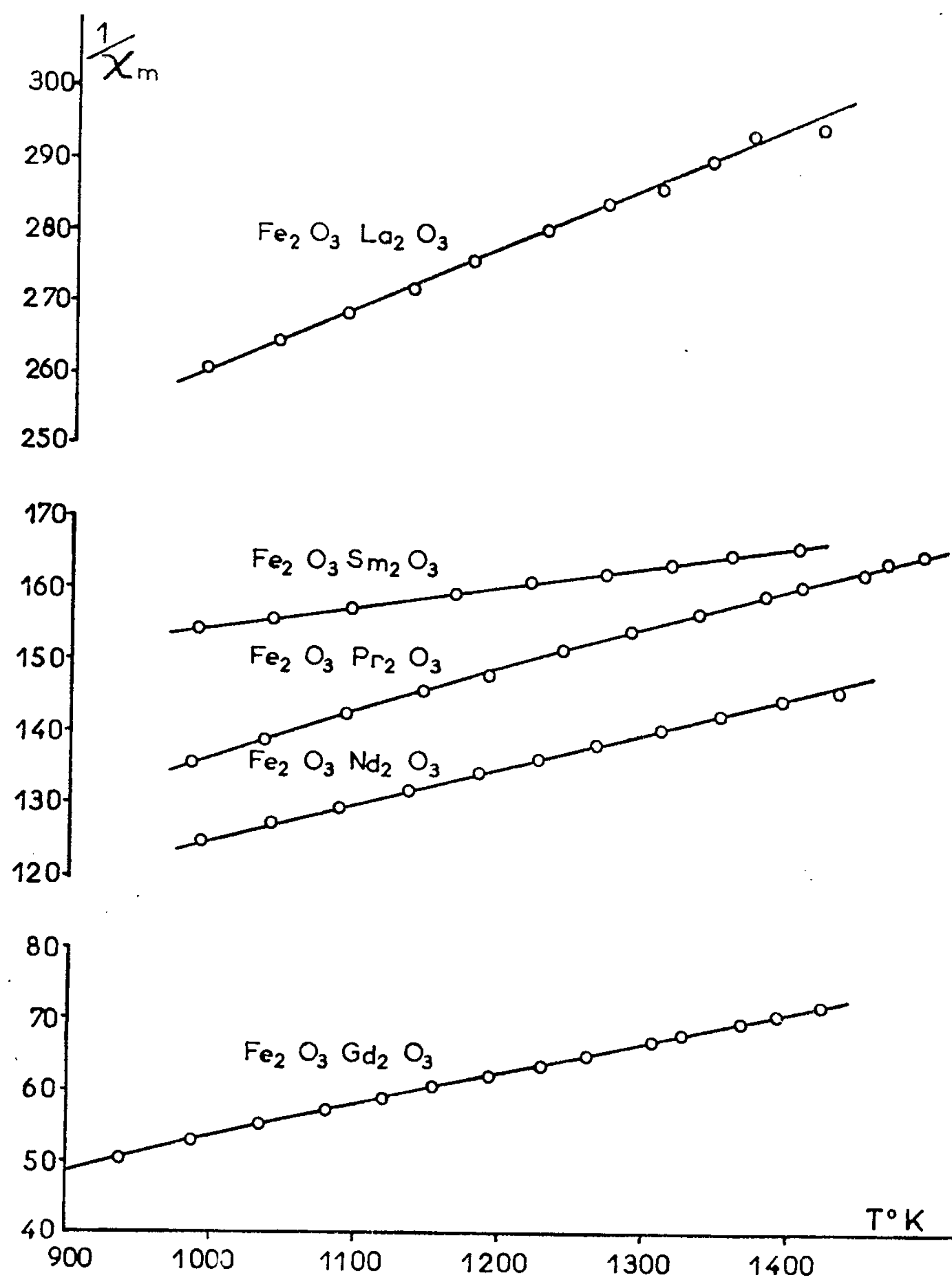
Les ferrites de terres rares, de formule générale $Fe_2O_3M_2O_3$, ont été découverts récemment par Forestier et Guiot-Guillain ([1]).

(*) Séance du 14 décembre 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1844.

Nous avons poursuivi l'étude, commencée par R. Benoit ([2]), de la variation de leur susceptibilité paramagnétique en fonction de la température au-dessus du point de Curie.

Nous avons étudié successivement les ferrites de lanthane, de praséodyme, de néodyme, de samarium et de gadolinium. Le domaine des mesures a été étendu jusqu'à 1 450° K environ. Les variations de l'inverse de la susceptibilité χ_m rapportée à la molécule $(FeMO_3)_2$ en fonction de la température sont réprésentées sur la figure. Les courbes expérimentales $(1/\chi_m, T)$



présentent une faible concavité dirigée vers l'axe des températures. En assimilant, à haute température, ces courbes à des branches d'hyperboles, nous avons déterminé les constantes de Curie C_m et les points de Curie paramagnétiques asymptotiques θ_p. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

([2]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2389.

	La.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
C_m	11,6	19,4	20,5	35,5	24,4
C'	8,8	12,0	10,4	9,0	24,6
$-\theta_p$(°K)	2020	1700	1550	4500	330

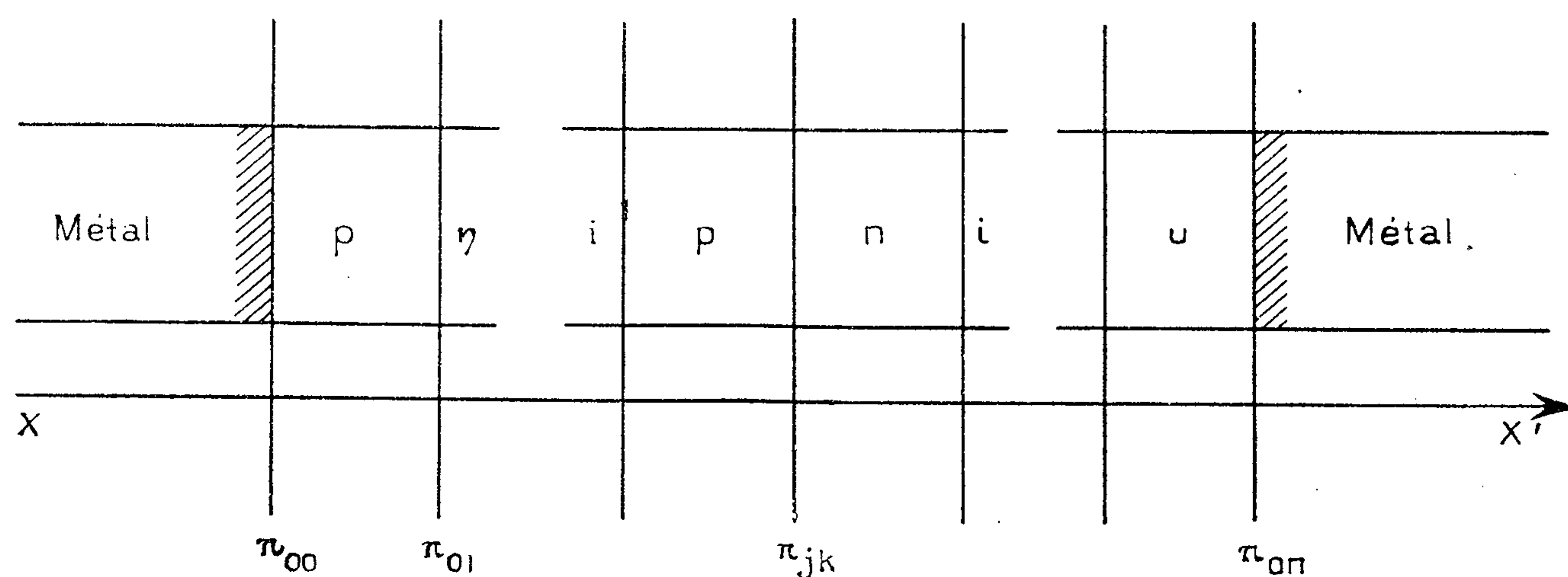
Les constantes C' données dans le tableau sont obtenues en ajoutant les constantes de Curie théoriques relatives aux deux ions Fe^{+++} et M^{+++}.

La constante C_m trouvée pour $Fe_2O_3Gd_2O_3$ est légèrement supérieure à celle indiquée par Benoit. La raison en est que nous avons pu poursuivre nos mesures à plus haute température et par suite déterminer avec plus de précision l'asymptote à l'hyperbole ($1/\chi_m$, T).

Pour tous les autres ferrites les constantes C_m sont nettement supérieures aux constantes théoriques C'. Ces écarts sont à rapprocher d'écarts du même ordre signalés pour d'autres ferrites par L. Néel ([3]) et qu'il a interprétés en émettant l'hypothèse d'une variation thermique du champ moléculaire.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur une forme particulière des équations régissant la propagation des porteurs libres dans un réseau cristallin homogène du type « à jonction », unidimensionnel.* Note (*) de M. **André Leblond**, présentée par M. Camille Gutton.

La structure la plus générale du type à jonction peut être spécifiée suivant la terminologie classique comme étant du type *p-n-i-p...* chaque lettre désignant la nature du type de porteur libre qui est majoritaire dans la zone considérée, chaque zone étant énoncée l'une après l'autre dans l'ordre où on les rencontre quand on se déplace de gauche à droite par exemple (*fig.* 1).



On suppose que le passage d'une zone d'un certain type à la suivante se fait

([3]) *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 258.

(*) Séance du 14 décembre 1955.

à travers un plan de séparation analogue à $\pi_{j,k}$ (*fig.* 1); une telle hypothèse est fondée sur le fait qu'il est effectivement possible de réaliser des jonctions suivant ce schéma.

Dans les structures « à jonction » ces plans π sont soit des plans de discontinuité pour la quantité $(N_d - N_a)$, N_d étant le nombre de centres donneurs d'électrons et N_a le nombre de centres accepteurs d'électrons, soit des plans où cette quantité change de signe. Ils ne sont en aucun cas des plans de discontinuité de la structure cristalline qui reste continue et homogène de bout en bout, de π_{00} à $\pi_{0\eta}$.

Le courant est, dans ces structures, injecté et recueilli en π_{00} et $\pi_{0\eta}$ où la jonction métal-semi-conducteur est réalisée par soudure à l'étain, le contact étant au droit de ces plans pratiquement ohmique.

La propagation des porteurs est supposée réalisée dans une seule direction suivant XX', les quantités variables étant les mêmes dans un plan d'abscisse X.

Pour étudier le mouvement des porteurs libres fournissant une intensité totale I, dans un tel système, on part des équations (1), (2) et (3) :

$$(1)\qquad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi q}{k\varepsilon_0}(N_d - N_a + p - n),$$

$$(2)\qquad I = -q\left(D_p\frac{dp}{dx} - D^n\frac{dn}{dx}\right) - q(p\mu_p + n\mu_n)\frac{d\psi}{dx},$$

$$(3)\qquad -D_p\frac{d^2p}{dx^2} - \mu_p\frac{dp}{dx}\frac{d\psi}{dx} - \mu_p p\frac{d^2\psi}{dx^2} = g - rnp.$$

Les symboles utilisés sont les mêmes que ceux utilisés dans les publications classiques, c'est-à-dire :

D_p, D_n, coefficients de diffusion pour les trous et les électrons;
μ_p, μ_n, mobilités (pour les trous et les électrons);
p, n, nombre de porteurs positifs et négatifs libres;
$-d\psi/dx$, champ électrique existant au droit du plan d'abscisse x;
g et r, taux de génération et de recombinaison ambipolaire du couple électron-trou.

On peut en suivant une méthode indiquée par Shockley (1) exprimer p et n au moyen des quasi-niveaux de Fermi pour les trous, φ_p, et les électrons φ_n et considérer les équations (1), (2), (3) comme un système reliant les trois fonctions ψ, φ_p, φ_n qui doit être intégré compte tenu des conditions aux limites.

Toutefois le système ainsi écrit est compliqué et il semble préférable dans le cas où l'on étudie la propagation de porteurs dans un réseau cristallin homogène, de conserver comme fonctions inconnues, p, n et $d\psi/dx$, ce qui permet d'aboutir à un système d'équations permettant une intégration numérique simple.

---

(1) *Bell. Syst. Tech. J.*, juillet 1949, p. 434-490.

On prend alors comme unité de longueur la quantité

$$B = \frac{4\pi q^2}{k\varepsilon_0} \frac{1}{kT}.$$

On remarque que l'égalité (1) donne $p - n$. On prend alors pour fonctions inconnues de $\xi = x/B$ les quantités G et H avec

$$(5)\quad \begin{cases} G = \dfrac{q}{kT}\dfrac{d\psi}{dx}, & \dfrac{D_p + D_n}{D_p - D_n} = \mu, & g B^5 \dfrac{D_p - D_n}{D_p D_n} = \gamma, \\ H = u + v = (n+p)B^3, & \dfrac{2IB^4}{q(D_p - D_n)} = \lambda, & \dfrac{r}{B}\dfrac{D_p - D_n}{D_p D_n} = \rho. \end{cases}$$

Le système auquel on aboutit s'écrit alors

$$(6)\quad \mu G'' = H' + \mu GH + \lambda - NG - GG',$$

$$(7)\quad H'' = N(1 - 2\mu\rho)G' + GG'' + (1 - \mu\rho)G'^2 + \mu\rho H^2 - \mu\gamma - \mu\rho N^2.$$

Ce système permet le calcul direct de G et H en fonction de ξ par une méthode d'itération classique en fonction de quatre constantes arbitraires. L'écriture des conditions aux limites permet de spécifier celles-ci et de connaître avec précision la caractéristique intensité-tension (prise entre π_{00} et $\pi_{0\eta}$) de la structure semi-conductrice étudiée.

ÉLECTRONIQUE. — *Oscillations de plasma et fréquences de résonance dans un magnétron en régime de Brillouin.* Note (*) de MM. **Jean Coste** et **Jean-Loup Delcroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

Équation de perturbation des charges d'espace monodromiques. Application au nuage de Brillouin : on montre que les oscillations sont elliptiques. Identité entre l'approximation « basse fréquence » et l'approximation non relativiste. Un magnétron en régime de Brillouin possède une suite discrète de fréquences de résonance proportionnelles à la fréquence gyromagnétique., mais dépendant de b/a et c/a.

1. Oscillations de plasma dans un nuage de Brillouin. — *a. Introduction.* — Nous avons montré dans des publications antérieures [1] qu'on pouvait, moyennant certaines précautions expérimentales, obtenir dans un magnétron à anode pleine le nuage électronique statique connu sous le nom de régime de Brillouin dans lequel les électrons décrivent des cercles autour de l'axe Oz du magnétron. La présente Note est consacrée à l'étude théorique des oscillations de plasma d'un tel nuage. Nous supposerons que les effets de bouts sont négligeables, que les oscillations sont de faible amplitude, et qu'en se superposant

(*) Séance du 14 décembre 1955.

(1) J. L. Delcroix, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2347; 235, 1952, p. 1018; *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 269-321.

au régime statique, elles engendrent un régime qui reste irrotationnel et monodromique ([2]). On peut alors appliquer une méthode de perturbation à l'équation générale des charges d'espace de ce type que nous avons indiquée précédemment ([2]) en posant

$$\vec{u} = \vec{u}_0 + \vec{u}_1, \qquad |u_1| \ll |u_0|, \tag{1}$$

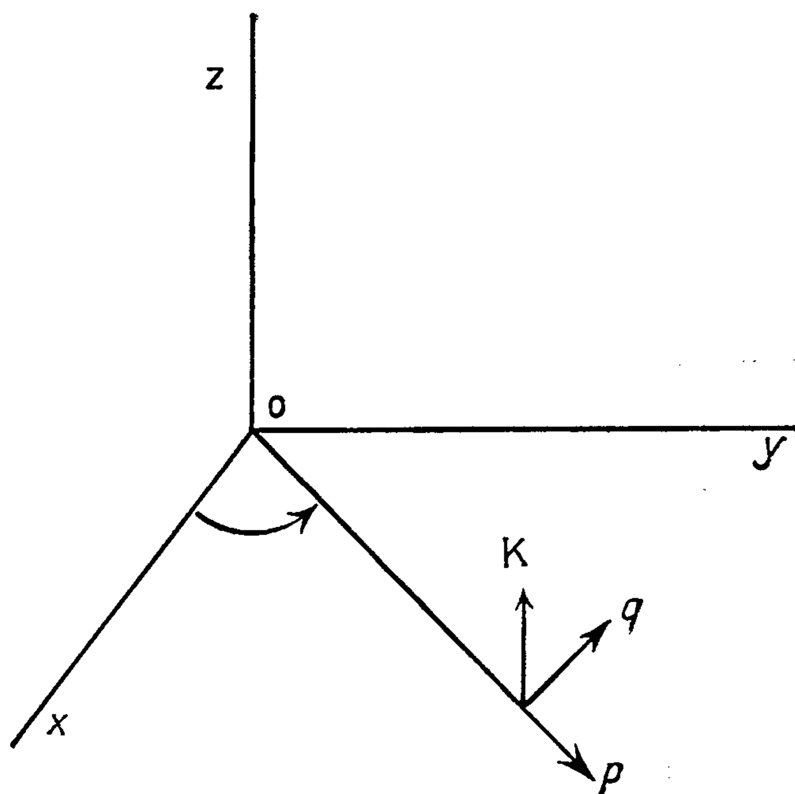
$\vec{u}_0$ représentant le mouvement de Brillouin et $\vec{u}_1$ sa perturbation; si $|u_0| \ll c$ les vecteurs $\vec{u}$ se confondent pratiquement avec les vecteurs vitesses correspondants. En négligeant à la fois les termes en u_0^2/c^2 et les termes non linéaires en $\vec{u}_1$, on obtient l'équation de perturbation

$$c^2\,\overrightarrow{\text{rot}\,\text{rot}}\,u + \vec{u}_0\left[\text{div}\,\frac{\partial u_1}{\partial t} + \Delta\left(\vec{u}_0 . \vec{u}_1\right)\right] + \vec{u}_1 \Delta\left(\frac{1}{2}\vec{u}_0^2\right) - \frac{\partial^2 \vec{u}_1}{\partial t^2} + \overrightarrow{\text{grad}}\left(\vec{u}_0 \frac{\partial \vec{u}_1}{\partial t}\right) = 0. \tag{2}$$

b. Équations des oscillations de plasma à propagation azimuthale dans un nuage de Brillouin. — Recherchons une oscillation harmonique de la forme

$$\vec{u}_1 = \left(u_r \vec{p} + u_\varphi \vec{q} + u_z \vec{k}\right) e^{j(\omega t - n\varphi)}, \tag{3}$$

u_r, u_φ, u_3, fonctions complexes de r.



En projetant (2) sur les trois directions $\vec{p}$, $\vec{q}$, $\vec{k}$ (*fig.* 1), on obtient le système

$$\frac{jn}{r}c^2\left[\frac{u_\varphi}{r} + \frac{du_\varphi}{dr} + \frac{jn}{r}u_r\right] + u_r(\omega^2 - \omega_p^2) - j\omega\frac{d}{dr}(u_0 u_\varphi) = 0, \tag{4}$$

$$c^2\frac{d}{dr}\left[\frac{u_\varphi}{r} + \frac{du_\varphi}{dr} + \frac{jn}{r}u_r\right] + u_0\left[j\omega\,\text{div}\,\vec{u}_1 + \Delta_r(u_0 u_\varphi)\right], \tag{5}$$

$$+ u_\varphi(\omega^2 - \omega_p^2) - \frac{n\omega}{2}u_0 u_\varphi = 0, \tag{6}$$

$$c^2\Delta_r(u_z) + u_z(\omega^2 - \omega_p^2) = 0, \tag{7}$$

([2]) J. Coste et J. L. Delcroix, *Comptes rendus*, **242**, 1956 (à paraître).

avec

(8) $$\omega_p^2 = \frac{e\rho_0}{m\varepsilon_0} \quad \text{et} \quad \Delta_r = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d}{dr} - \frac{n^2}{r^2}.$$

c. Oscillations axiales. — Il n'y a aucun couplage entre les oscillations axiales u_z et les oscillations transversales (u_r et u_φ). Nous n'étudierons pas ici les oscillations axiales.

d. Oscillations transversales. — Il y a un couplage entre les oscillations radiales u_r et les oscillations tangentielles u_φ; on ne peut donc pas avoir d'oscillations purement radiales ou tangentielles, mais seulement des oscillations dans lesquelles u_r et u_φ sont tous deux différents de zéro et déphasés; autrement dit, *les oscillations tranversales sont elliptiques.*

e. Approximation « Basses fréquences non relativistes. » — L'étude des équations (4) et (5) dans lesquelles on donne à u_0 et ω_p^2 les expressions caractéristiques du régime de Brillouin conduit à introduire les deux paramètres sans dimensions :

(9) $$\lambda = \frac{\omega}{\omega_H},$$

(10) $$\mu^2 = \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2,$$

ω_H étant la pulsation gyromagnétique eB/m, λ la longueur d'onde correspondant à ω et a le rayon de la cathode.

Nous appelons approximation « basses fréquences », l'approximation dans laquelle on a $r/\lambda \ll 1$ pour toutes les valeurs de r utiles. Il en résulte en particulier que $\mu^2 \ll 1$ et dans les équations, on peut négliger μ^2 devant l'unité. Nous verrons que ω est de l'ordre de grandeur de ω_H et l'on peut alors voir que μ est de l'ordre de grandeur v_0/c, par conséquent l'approximation « basses fréquences » se confond avec l'approximation non relativiste.

Dans cette approximation, les équations (4) et (5) peuvent se ramener à un système de la forme

(11) $$u_r = \frac{j}{n}\frac{d(xu_\varphi)}{dx},$$

(12) $$y'' + A(x, \lambda, n)y' + B(x, \lambda, n)y = 0,$$

(13) $$x = \frac{r}{a}, \qquad y = xu_\varphi,$$

u_r et u_φ sont déphasés de $\pi/2$; l'un des axes des ellipses d'oscillations coïncide avec le rayon vecteur.

2. Fréquences de résonance d'un magnétron. — Le nuage de Brillouin est contenu dans une cavité coaxiale limitée par la cathode ($r = a$) et l'anode ($r = c$). Soit $r = b$, le rayon de la surface de coupure (limite du nuage proprement dit). Dans l'intervalle $a < r < b$ les phénomènes sont décrits par l'équation

homogène (12). En imposant pour $r = a$ la condition que le champ électrique soit normal, on détermine y à un facteur d'amplitude près. Pour $r = b$, il y a une discontinuité dans les équations : en fait, la surface de coupure oscille autour de la position moyenne $r = b$ dans une tranche d'épaisseur 2δ ; dans l'intervalle $b < r < c$ le champ électromagnétique est solution des équations de Maxwell dans le vide ; pour garder la même symétrie que dans le nuage, on peut chercher une solution en $e^{j(\omega t - n\varphi)}$ c'est-à-dire un mode pur des cavités coaxiales. L'analyse que nous donnerons dans une publication ultérieure de ce qui se passe au voisinage de $r = b$ montre que le raccord des champs est effectivement possible à travers la tranche $b - \delta < r < b + \delta$.

Si l'on suppose donnés, a, b, λ et n, le champ électromagnétique est donc défini à un facteur d'amplitude près au-delà de $r = b$. Or pour $r = c$, le champ électrique doit être normal ; donc, c est déterminé par les données précédentes. En fait, un magnétron en régime de coupure est caractérisé par les valeurs de a, b, c, ω et la discussion précédente met en évidence la possibilité d'une suite de fréquences de résonances selon une loi du type

$$\frac{\omega}{\omega_H} = f\left(\frac{b}{a}, \frac{c}{a}, n\right).$$

Le mode n représente des ondes tournant à la vitesse angulaire ω/n. Nous étudierons dans des publications ultérieures les cas $n = 0$, $n = 1$.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Interaction des ondes centimétriques avec un plasma en présence d'un champ magnétique.* Note de MM. **Félix Diamand**, **Adriano Gozzini** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On décrit et on discute de divers résultats d'expériences sur l'interaction d'ondes centimétriques avec un plasma en présence d'un champ magnétique.

I. *Autointeraction.* — Nous avons essayé de retrouver sur des ondes de 10 000 MHz le phénomène connu sous le nom d'autointeraction ou autodémodulation, mis en évidence par Cutolo [1] sur ondes longues.

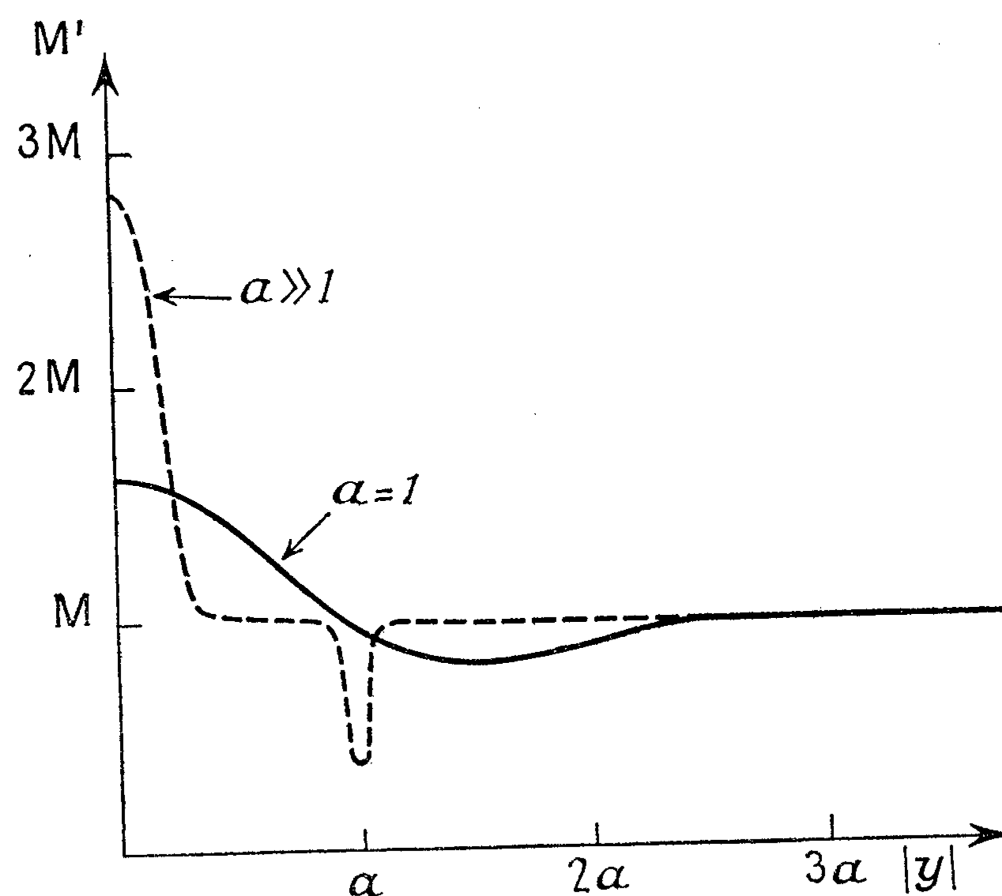
Montage expérimental : Le plasma est constitué par une décharge continue placée dans un guide circulaire où se propagent, selon le mode H_{11} des ondes engendrées dans un klystron de 30 MW. La décharge est parallèle à la direction de propagation et le champ magnétique est transversal. L'onde est modulée en amplitude, en interposant sur son trajet un cristal parcouru par un courant sinusoïdal à la fréquence de modulation. La mesure du taux de modulation se fait en recevant le signal détecté à la fois dans un amplificateur vidéo et un amplificateur continu.

---

[1] *Nature*, **167**, 1951, p. 314-315.

Résultats. — *En absence de champ magnétique*, l'absorption est très faible, et l'autodémodulation inexistante. En se référant à la théorie de Bailey-Huxley de l'interaction de deux ondes qui a été étendue au cas de l'autointeraction par Hibberd (²), il ne faut pas s'attendre à des effets plus marqués, même en supposant l'absorption beaucoup plus intense : en appliquant la formule (20) de l'article cité de cet auteur, avec une amplitude de 1 V/m pour E, ce qui, pour la puissance du klystron utilisé, est l'ordre de grandeur de sa valeur maximum dans la section du guide, et avec une absorption très exagérée de $1/e$, on trouve que la diminution relative du taux de modulation $(M - M')/M$ est de l'ordre de 10^{-6}.

En présence du champ magnétique, on observe une absorption passant par un maximum de l'ordre de 20 dB pour la valeur H_0 du champ correspondant à la gyrofréquence. La courbe de résonance est relativement étroite, sa demi-largeur $\Delta\Omega \sim 40$ kHz. Il devient alors évident que, pour une fréquence



porteuse suffisamment proche de la gyrofréquence, et une largeur de bande suffisante, l'on observera une modification du taux de modulation ainsi que l'apparition d'harmoniques, en raison de l'absorption inégale des trois bandes constituant l'onde modulée. Examinons ceci de plus près :

Soient Ω, Ω_0, ω les pulsations de la porteuse, de résonance, et de modulation, $\Delta\Omega$ la demi-largeur de résonance, et posons

$$x = \Omega - \Omega_0, \qquad y = \frac{x}{\Delta\Omega}, \qquad a = \frac{\omega}{\Delta\Omega}.$$

(²) *Journ. Atm. Terr. Phys.*, 6, 1955, p. 268-279.

L'absorption pour une onde de pulsation Ω est de la forme

$$\exp\left[-\frac{k}{\Delta\Omega^2+x^2}\right]=\exp\left[-\frac{c}{1+y^2}\right]=f(y).$$

D'où le taux de modulation : $M'=(M/2)[f(y-a)+f(y+a)]/f(y)$. On en tire les conséquences suivantes :

Si la porteuse est centrée sur la gyrofréquence ($y=0$), alors $M'=M[\exp C]f(a)$ croît avec ω, de M pour $\omega=0$, à M exp C pour $\omega\to\infty$.

Fixons maintenant ω et faisons varier Ω, ou ce qui revient au même, Ω_0, en agissant sur H. Pour $\omega\ll\Delta\Omega$, on a constamment $M'\neq M$. Sur la figure ci-dessus, on a représenté M' en fonction de Ω dans deux cas : le cas extrême $\omega\gg\Delta\Omega\,(a\gg1)$, et un cas intermédiaire $\omega=\Delta\Omega\,(a=1)$. On a pris $C=1$.

Tous ces résultats sont entièrement vérifiés par nos expériences.

Remarquons pour terminer que le terme « auto-interaction » paraît préférable à « auto-démodulation » puisqu'on obtient, suivant les circonstances, aussi bien une diminution qu'une augmentation du taux de modulation.

2. *Interaction d'un plasma oscillant en basse fréquence avec une onde électromagnétique de 3 cm.* — Le montage est le même que dans l'expérience qui vient d'être décrite. Des oscillations basse fréquence de plasma ont été observées sur un tube à décharge de 30 cm de long, de 2,5 cm de diamètre, contenant du néon sous 1 mm de mercure, alimenté par une tension continue très stable. La fréquence de ces oscillations est de 1 200 Hz pour un courant de 3,6 A traversant le tube, et augmente avec le courant suivant une loi légèrement parabolique, ce qui est conforme aux résultats généralement obtenus ([3]).

Une onde non modulée traversant le tube est fortement modulée par ces oscillations. On a observé sur l'oscillographe la forme de cette modulation, et sa modification avec le champ magnétique. Pour H=O, la forme est celle d'une oscillation de relaxation telle que par exemple celle indiquée sur la

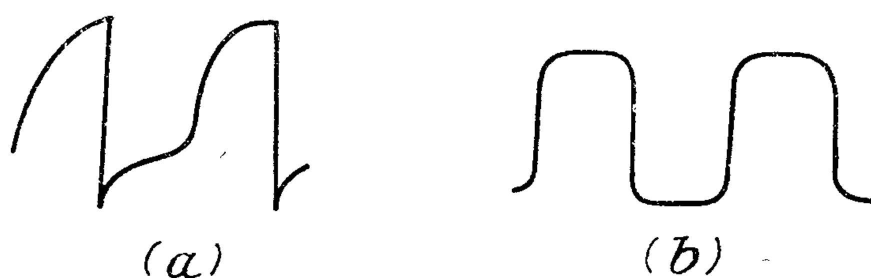


figure *a*. Au fur et à mesure que l'on fait croître H, ces signaux s'appauvrissent en harmoniques (*fig. b*) et leur amplitude augmente. Quand H est très proche de H_0, les signaux prennent une forme sinusoïdale remarquablement pure, et l'accroissement de leur amplitude s'accentue encore jusqu'à environ cinq fois

([3]) APPLETON, *West. Phil. Mag.*, 45, 1923, p. 879.

l'amplitude en absence de champ magnétique. Pour $H = H_0$ cependant, la modulation s'évanouit complètement pour reparaître dès que H est franchi, avec une forme de nouveau très sinusoïdale, et avec la même amplitude que pour des valeurs de H symétriques par rapport à H_0. Lorsque H continue à croître, les harmoniques réapparaissent, mais il n'est pas possible de pousser cette observation très loin, car un champ magnétique trop élevé arrête la décharge.

On a observé enfin le bruit du plasma grâce à la modulation qu'il imprime à une onde de 3 cm non modulée. En l'absence du champ magnétique ce bruit transféré reste toujours faible. En présence du champ magnétique, il est d'autant plus intense qu'on s'approche davantage de la gyrofréquence son maximum coïncidant avec le maximum d'absorption de l'onde.

Ceci constitue un exemple de plus de la très nette exaltation, au voisinage de la gyrofréquence, des phénomènes d'interaction.

EFFET RAMAN. — *Spectre de Raman de l'eau de cristallisation du sulfate de lithium monohydraté* SO_4Li_2, H_2O, *à basse température*. Note de Mme **Annette Weill-Marchand**, transmise par M. Jean Cabannes.

Le spectre Raman obtenu à — 120° C diffère sensiblement de celui obtenu à + 20° C. Une hypothèse sur l'orientation de la molécule d'eau à — 120° C est exposée.

Nous avons obtenu à — 120° C les spectres Raman d'un monocristal de sulfate de lithium monohydraté [de symétrie $C_2^2(P2_1)$], taillé en parallélépipède rectangle OXYZ, où OY est l'axe binaire.

Pour les quatre raies nettes et fines, provenant des vibrations de la molécule d'eau, que nous avons observées, nous donnons la fréquence en cm^{-1} et le type de symétrie d'après Placzek. Au-dessus de nos résultats à — 120° C, nous donnons ceux de Mme Vassas-Dubuisson obtenus à + 20° C (1) : 1610(A + B)-3443(A)-3459(B)-3535(A + B)-3620(A + B); 1605(A + B)-3415(A)-3463(B)-3502(A).

On constate que l'abaissement de la température produit une diminution de la largeur des raies (de 30 cm^{-1} à 5 cm^{-1} environ); il produit également une diminution de la fréquence des raies, ce que nous n'avions pas constaté de façon aussi nette dans l'étude, faite à basse température, sur d'autres cristaux hydratés.

Par couplage entre les deux molécules de la maille, les vibrations de la molécule d'eau devraient donner chacune une raie de type A et une raie de type B. Comme nous trouvons deux raies de type A et une raie de type B, rien

(1) *J. Chimie Physique*, 50, 1953, p. 9; *Colloques C. N. R. S.*, n° 53.

ne permet de savoir *a priori* si l'on peut attribuer à une même vibration le couple de fréquences 3415 cm^{-1} (A)-3463 cm^{-1} (B) ou le couple 3463 cm^{-1} (B)-3502 cm^{-1} (A). Mais dans les deux cas, on voit que les séparations de fréquences sont importantes. On trouve au contraire à $+20°$ C, d'une part, le couple 3443 cm^{-1} (A)-3459 cm^{-1} (B), d'autre part, le doublet 3535 cm^{-1} (A+B). L'étude de la contraction thermique du cristal ([2]) montre que, lorsque la température s'abaisse, les deux molécules d'eau se rapprochent, ce qui peut renforcer le couplage.

Nous admettrons la structure du cristal proposée récemment par Larson et Helmholz ([3]). Ces auteurs ainsi que Ziegler ([4]), Soutif et Ayant ([1]), Mme Vassas-Dubuisson ([1]) et Mlle Drouard ([5]) ont émis différentes hypothèses sur l'orientation de la molécule d'eau. Nous n'avons pas pu faire coïncider nos résultats expérimentaux avec les calculs théoriques d'intensité faits pour ces diverses hypothèses. Nous avons alors été amenés à supposer, comme le faisait déjà Mlle Drouard, qu'un atome d'hydrogène est attiré par l'atome d'oxygène O'_3 de SO_4 (notations de Larson et Helmholz) qui est le plus proche de l'atome d'oxygène O'_5 de l'eau ($O'_5 - O'_3 = 2,87$ Å). De plus nous avons admis que l'autre liaison OH est dirigée vers un atome d'oxygène O_1 situé beaucoup plus loin $(O'_5 - O'_1) = 3,48$ Å. L'angle $\widehat{HOH}$ est ainsi égal à 96° environ.

Dans cette hypothèse et en supposant, pour le calcul des vibrations de valence, que les deux liaisons OH se comportent comme deux oscillateurs indépendants, on trouve (*cf.* tableau) un accord assez satisfaisant entre théorie et expérience. [Les coefficients théoriques d'intensité ont été déterminés en utilisant les valeurs données par Chapelle et Galy ([1]).] Cet accord subsisterait d'ailleurs avec des orientations légèrement différentes des liaisons OH considérées, ce qui pourrait modifier de quelques degrés l'angle $\widehat{HOH}$.

	Résultats théoriques.		*Résultats expérimentaux.*
A	$\varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{ZZ} > \varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZX}$ $6,75 > 5,0 > 2,3 > 0,59$	A 3415	$\varepsilon^2_{ZZ} > \varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZX}$ ε^2_{ZX} ttf ou 0
B	$\varepsilon^2_{YZ} > \varepsilon^2_{XY}$ $1,9 > 0,8$	B 3463	$\varepsilon^2_{YZ} > \varepsilon^2_{XY}$ $\varepsilon^2_{XY} \simeq 0$
A	$\varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZZ} \simeq \varepsilon^2_{ZX} \simeq \varepsilon^2_{YY}$ $11,6 > 3,3 \simeq 2,0 \simeq 1,2$	A 3502	$\varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZZ} \simeq \varepsilon^2_{ZX} \simeq \varepsilon^2_{YY}$
B	$\varepsilon^2_{YZ} \simeq \varepsilon^2_{XY}$ $0,1 \simeq 0,2$		

([2]) *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1625.
([3]) *J. Chem. U. S. A.*, 22, n° 12, 1954, p. 2049-2050.
([4]) *Z. Krist.*, (A), 89, 1934, p. 456-461.
([5]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1700.

Le tableau précédent montre que la raie 3463 cm^{-1} (B) doit être associée à la raie 3415 cm^{-1} (A). De même Mme Vassas-Dubuisson avait associé la raie 3459 cm^{-1} (B) à 3443 cm^{-1} (A). Remarquons d'autre part que, à la plus haute fréquence, voisine de celle d'une molécule d'eau à l'état de vapeur, correspondent les vibrations d'un hydroxyle sans doute peu perturbé, les atomes environnants étant assez éloignés.

On passe de l'orientation de la molécule d'eau trouvée par Mlle Drouard (à la température ordinaire) à celle que nous proposons (à basse température) en faisant simplement tourner la molécule d'eau autour de la liaison $O'_5 — H — O'_3$; ceci semble possible puisque Bernal et Mlle Megaw [6] trouvant petites les différences d'énergie calculées pour divers arrangements de la molécule d'eau, pensent que celle-ci est libre de tourner.

Dans notre hypothèse, l'angle que fait la bissectrice extérieure de la molécule d'eau avec l'axe $\vec{b}$ de la maille est de l'ordre de 54°, valeur peu différente de celle de 46° trouvée par Soutif et Ayant [1].

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Modifications de la courbe de sensibilité spectrale des photopiles au sélénium sous l'action des variations de température.* Note (*) de M. **Georges Blet**, transmise par M. Louis Néel.

Les résultats décrits ci-après ont été obtenus avec des photopiles au sélénium de provenances diverses étudiées à des températures échelonnées entre la température ambiante et celle de l'hélium liquide. Les résultats sont qualitativement identiques pour toutes les cellules : seuls les ordres de grandeur des phénomènes diffèrent.

Les phénomènes observés sont très complexes : nous avons cherché à les classer par ordre de complexité croissante :

1° Pour une longueur d'onde donnée la sensibilité photoélectrique diminue quand la température décroît.

2° Cette diminution est d'autant plus marquée que la longueur d'onde est plus courte.

3° La courbe de sensibilité d'une cellule au sélénium comporte un maximum principal pour $\lambda = 0,55\ \mu$ et un maximum secondaire pour $\lambda = 0,70\ \mu$. Cette courbe peut être considérée comme la résultante de deux courbes distinctes. Lors du refroidissement la courbe n° 1 (à maximum à 0,55 μ) est très affectée, la sensibilité tombant à une valeur négligeable dès 100° K (1/400e pour 0,6 μ) (*fig.* 1 et 2). La courbe n° 2 (à maximum vers 0,70 μ) est au contraire peu

(6) *Proc. Roy. Soc.*, (A), **151**, 1935, p. 384.

(*) Séance du 14 décembre 1955.

sensible à l'action de la température, la sensibilité pour $\theta = 100°$K n'étant divisée que par un facteur 4 ou 5.

4° Un réchauffement à 200° K fait réapparaître la courbe n° 1 qui ne disparaît plus alors par un refroidissement même énergique (20° K).

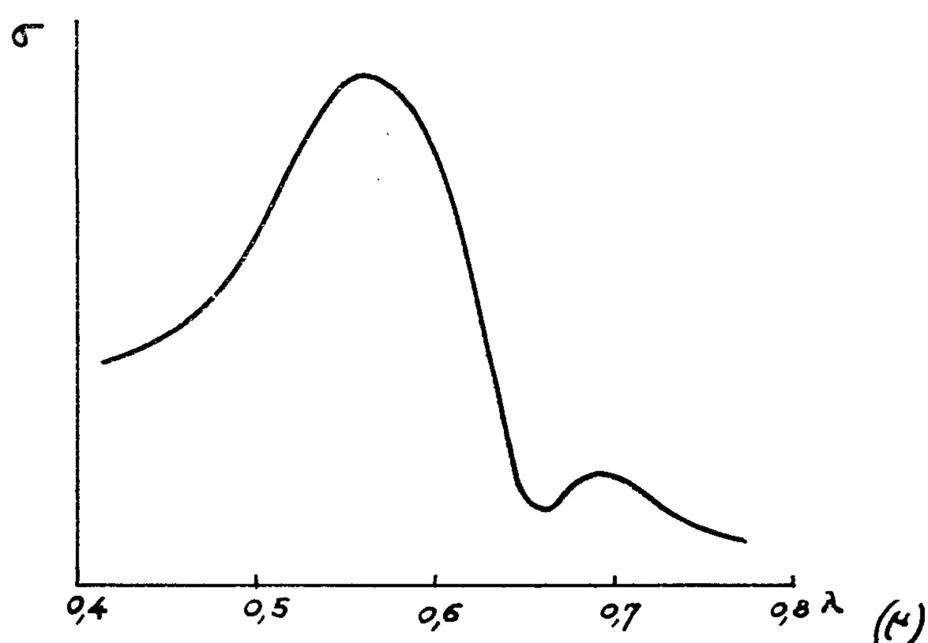


Fig. 1.

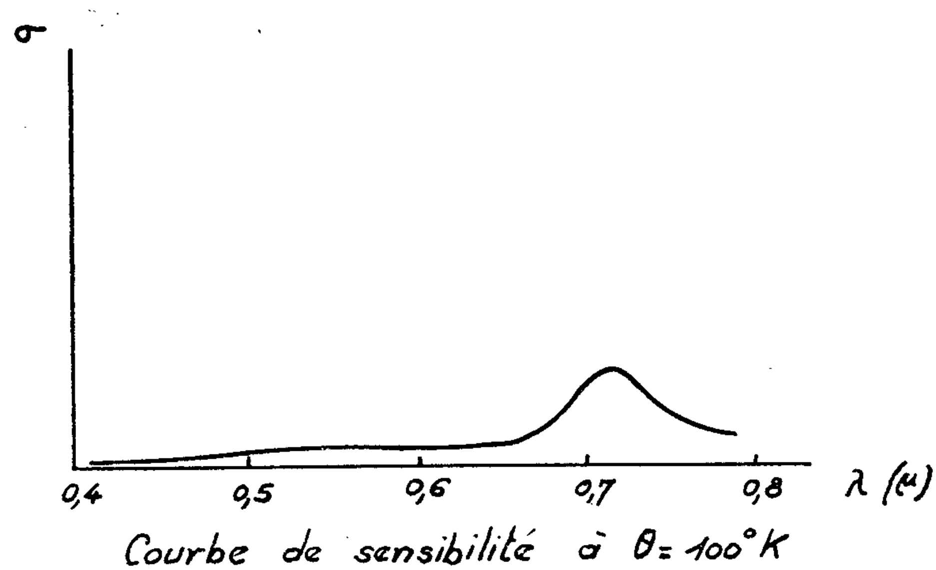
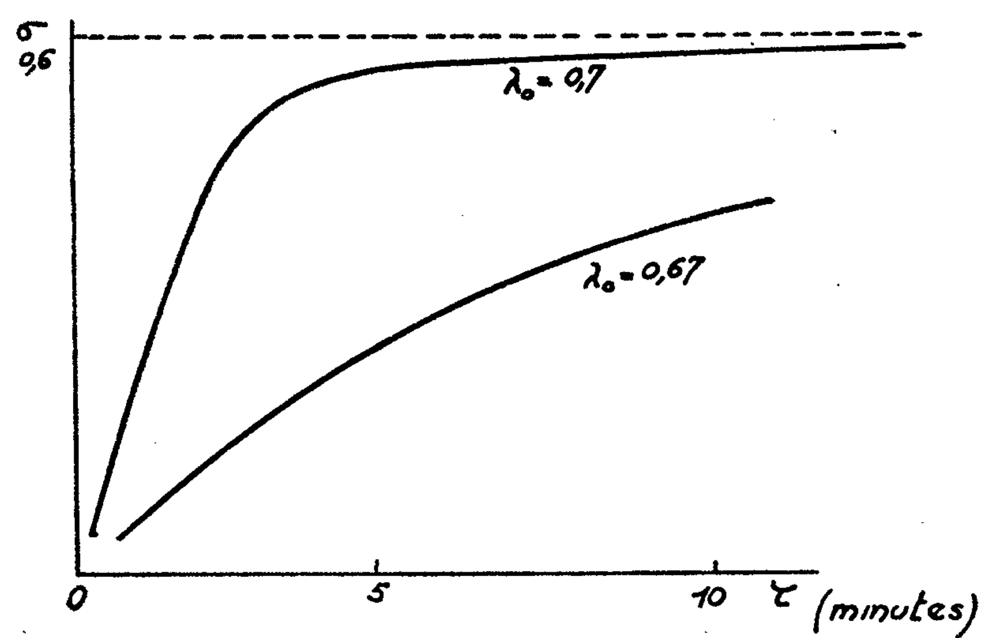


Fig. 2.

5° Un réchauffement à la température ambiante permet de retrouver tous les phénomènes précédents.

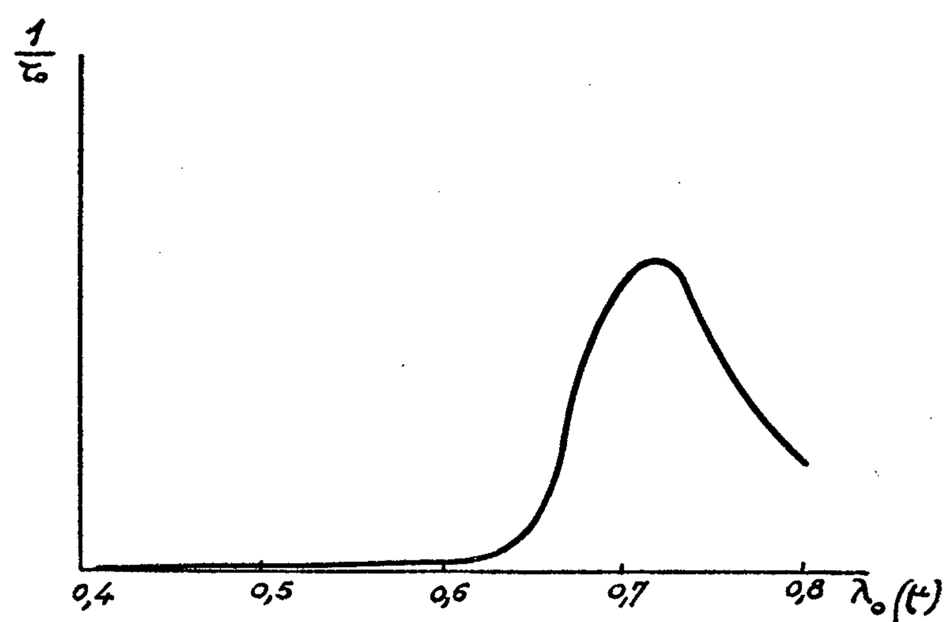
6° Si l'on prend une cellule refroidie pour laquelle la courbe n° 1 est pratiquement inexistante, il est possible de faire réapparaître cette courbe par exposition de la cellule à une longueur d'onde λ_0 que nous appellerons sensibilisatrice. La courbe n° 1 reprend une position inférieure à celle correspondant à la température ambiante.

7° Cette nouvelle valeur de la courbe n° 1 est indépendante de λ_0 mais est atteinte plus ou moins rapidement selon la valeur de λ_0. Ainsi pour une même énergie incidente, 30 mn avec $\lambda_0 = 0,4\,\mu$ sont pratiquement sans action alors que 8 mn avec $\lambda_0 = 0,67\,\mu$ et 30 s avec $\lambda_0 = 0,7\,\mu$ permettent d'obtenir la courbe limite (*fig.* 3).



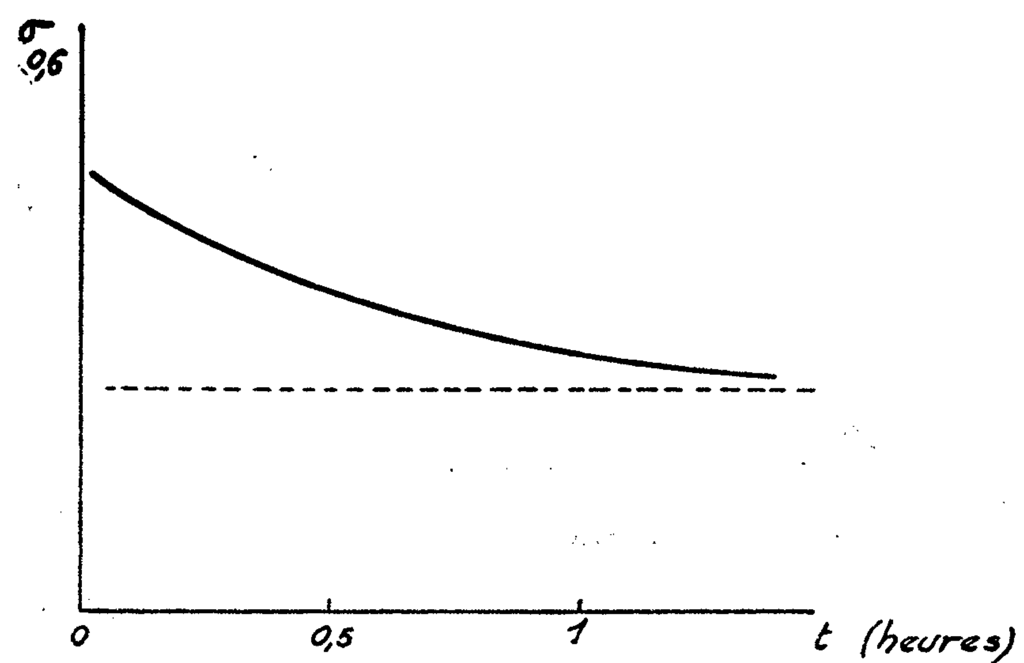
Courbe de resensibilisation en fonction de la durée d'éclairement τ par λ₀

Fig. 3.



Courbe d'efficacité. τ₀, temps nécessaire à λ₀ pour resensibiliser à 90 %, à énergie constante.

Fig. 4.



Courbe de désensibilisation spontanée

Fig. 5.

8° La courbe d'influence de λ_0 est très voisine de la courbe de sensibilité n° 2 : (*fig.* 4).

9° Alors que la courbe n° 1 est très affectée par la resensibilisation ($\sigma_{0,6}$ est multiplié par 150) la courbe n° 2 n'est pratiquement pas modifiée ($\sigma_{0,7}$ n'est multiplié que par 1,1).

10° La nouvelle courbe n° 1 obtenue n'est pas stable et s'abaisse avec le temps (à température constante) de façon exponentielle. La valeur stable environ moitié moindre n'est atteinte qu'au bout de une à quelques heures. (*fig.* 5).

N. B. — Pour pouvoir observer ces phénomènes, il est bien entendu nécessaire d'utiliser pour le relevé des courbes de sensibilité spectrale des énergies très faibles, et d'opérer rapidement. Les énergies utilisées ont toujours été inférieures à 0,1 μ cal/s.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *La photodianode : modulation du courant différentiel par un champ magnétique alternatif.* Note (*) de MM. **Léon Deloffre**, **Émile Pierre** et **Jean Roig**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Le courant différentiel d'une photodianode, montée en pont, mesure les déplacements, sur la cathode, d'un spot lumineux d'éclairement constant [1]. L'appareil permet aussi d'étudier en éclairement lentement variable un spot fixe, placé dans le plan de symétrie vertical de la cellule; la présence des deux anodes rectilignes et parallèles rend alors très facile l'utilisation d'une modulation magnétique. Le courant différentiel a une amplitude proportionnelle au flux reçu et une fréquence égale à la fréquence de modulation. L'appareil est couplé à un amplificateur alternatif à bande étroite. On peut moduler magnétiquement une cellule de type ordinaire; si elle travaille sous une centaine de volts, l'amplitude du champ nécessaire est environ 200 Oe; un champ dix fois plus faible suffit pour la photodianode.

Le champ magnétique uniforme est appliqué parallèlement à la direction des anodes rectilignes; il est pratiquement normal aux trajectoires électroniques; selon les alternances, les électrons seront captés par une anode ou par l'autre. Ce dispositif a déjà été proposé pour divers montages électroniques; il convient parfaitement à la photodianode.

2. Les figures 1 et 2 schématisent le montage; deux bobines magnétisantes sont placées aux deux extrémités de l'ampoule cylindrique qui

---

(*) Séance du 14 décembre 1955.

(1) L. Deloffre, E. Pierre et J. Roig, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1507; 238, 1954, p. 1213; 240, 1955, p. 59.

constitue la cellule; le verre est revêtu d'un blindage électrostatique qui peut être fractionné pour éviter les courants de Foucault et qui n'affaiblit pas le champ magnétique aux fréquences utilisées; une fenêtre permet le passage du faisceau. Un oscillateur BF alimente les bobines; elles ont quelques centaines de spires et sont parcourues par des courants dont l'amplitude est de l'ordre de 1/10[e] d'ampère.

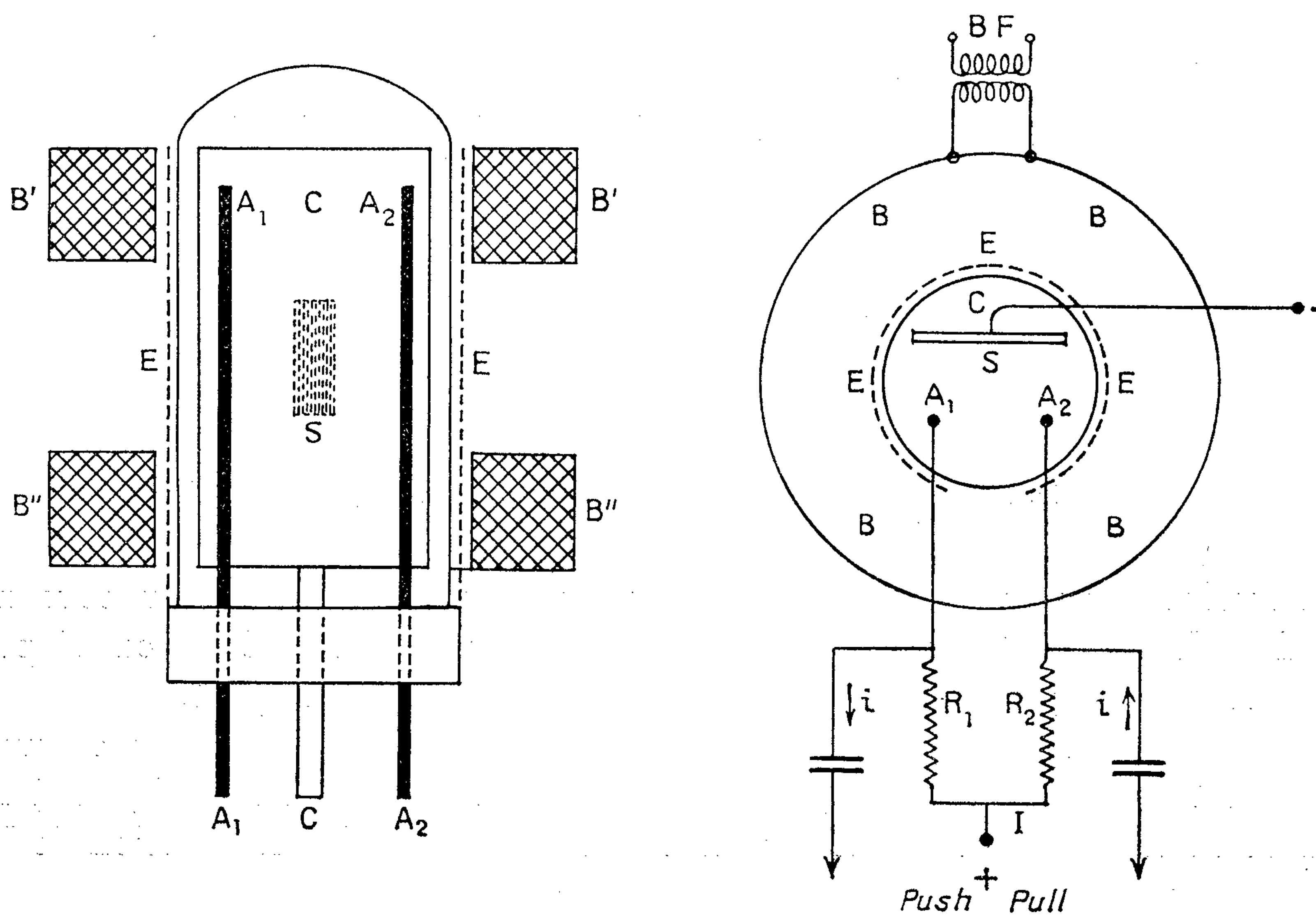


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — A_1, A_2, anodes; C, cathode; S, spot; B', B'', bobines; E, blindage.
Fig. 2 — R_1 et R_2 : quelques mégohms.

Le courant d'obscurité est émis par la surface entière de la cathode, il est beaucoup moins modulé que le courant de signal émis par la partie centrale; les courants de fuite, dus à des défauts d'isolement, ne subissent pas la modulation. Nos premiers essais utilisent une fréquence de balayage voisine du kilocycle et permettent de déceler un flux de 10^{-7} lm.

3. L'amplitude du signal de sortie diminue quand la fréquence augmente, même si l'on supprime le blindage. Une partie du courant des bobines magnétisantes est dérivée par capacité entre spires, si la fréquence est trop haute. Nous avons néanmoins observé une modulation du signal jusqu'à 75 kc.

L'amplitude du signal recueilli varie également avec celle du champ; nous l'avons déterminée par des mesures statiques en mesurant, en courant

continu, le courant différentiel pour un champ donné; le flux lumineux et la tension de cellule (84 V) sont maintenus constants.

La figure 3 donne le courant différentiel i en fonction du champ H. Si H est trop grand, les électrons n'atteignent plus les anodes; il y a un optimum H_0, au voisinage de 30 Oe.

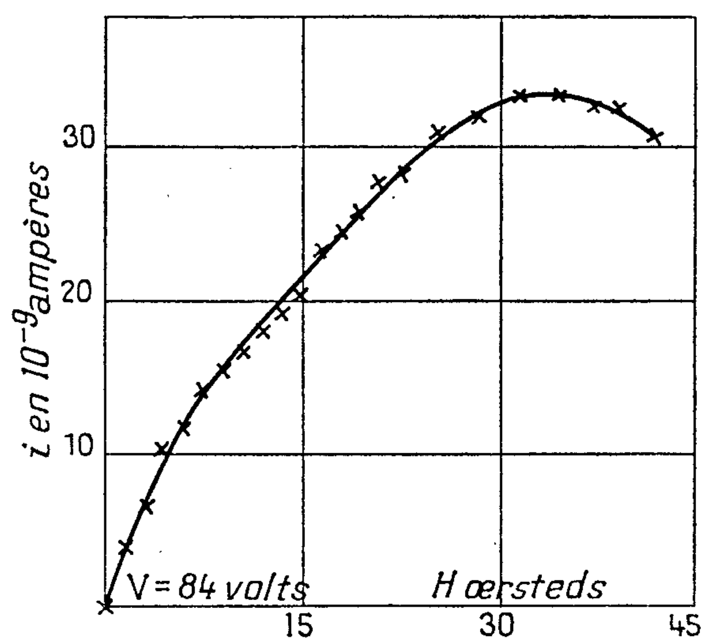


Fig. 3.

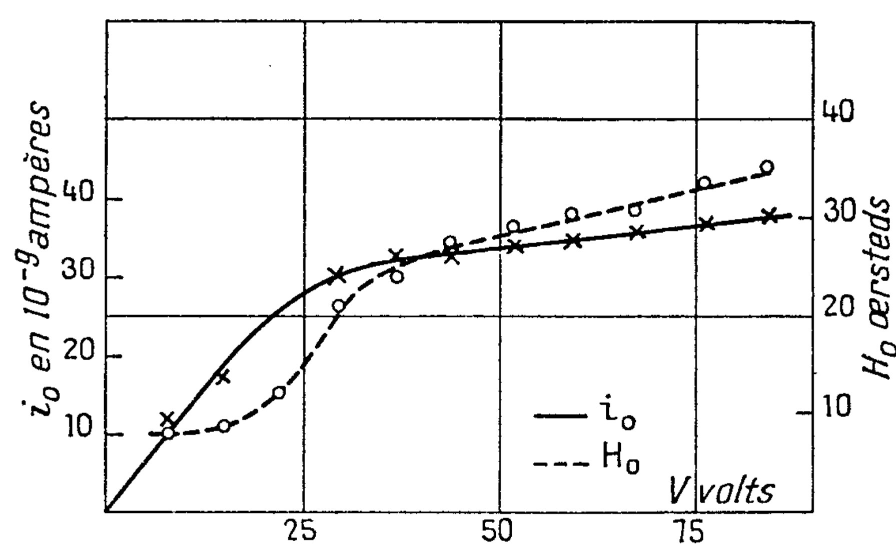


Fig. 4.

La valeur optima i_0 du courant différentiel est le 1/3 de celle du courant total I; la valeur théorique serait 1/2 si le courant total était capté par une seule anode; un courant de fuite peut abaisser ce rapport.

Nous avons également mesuré comment varient les conditions optima avec la tension appliquée V, pour un flux constant. Dans la figure 4 la courbe en traits pleins donne i_0 et la courbe en tirets H_0, en fonction de V.

RAYONS X. — *Distribution spectrale dans les régions d'absorption propre de divers cristaux.* Note (*) de Mlle **Yvette Cauchois**, transmise par M. Francis Perrin.

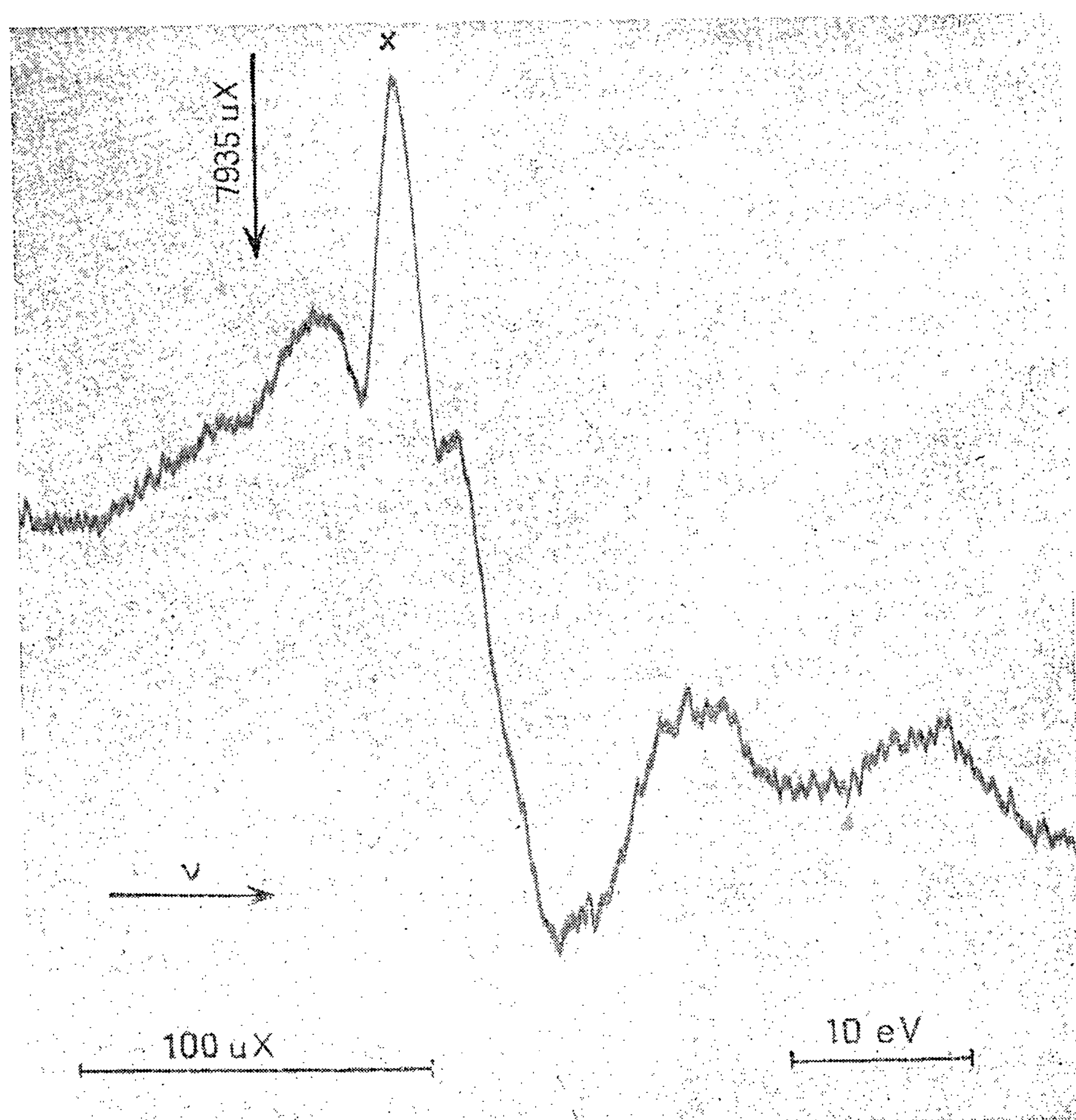
Avant que soient exposées de nouvelles recherches effectuées au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, l'auteur publie des observations relatives à des perturbations de l'intensité du rayonnement X réfléchi sélectivement par un cristal dans ses régions de diffusion et dispersion « anomales ».

Tout cristal employé comme organe dispersif d'un spectromètre à rayons X manifeste dans le spectre des effets dus à sa structure. Il y a lieu de les bien connaître afin de ne pas les tenir pour des caractères propres au rayonnement incident. Parmi eux, nous avons signalé l'apparition possible, à côté de raies blanches, de raies noires susceptibles d'être confondues avec des émissions

(*) Séance du 14 décembre 1955.

discrètes ([1]). D'autres raies noires produites par le cristal analyseur peuvent apparaître dans le spectre; leur origine, toute différente, semble liée aux fréquences propres des atomes qui le constituent. Ces raies, ainsi que d'autres anomalies de la distribution d'intensité, sont en effet observables au voisinage de fréquences d'absorption caractéristiques d'éléments présents dans le cristal analyseur. On se trouve alors dans l'une des régions de dispersion et de diffusion « anomales » pour une certaine sorte d'atomes du réseau. Outre un spectre d'absorption plus ou moins pur de ces atomes dans le milieu cristallin, des perturbations d'intensité beaucoup moins évidentes *a priori* se produisent dans certains cas, particulièrement dans le domaine des rayons mous, le cristal étant utilisé par réflexion.

Quoiqu'il m'ait été souvent donné de parler de ces effets et d'en montrer des présentations photographiques depuis le Congrès international de cristallographie de Stockholm en 1951, j'ai toujours différé d'en publier le rapport annoncé dans un article sur le spectre de l'aluminium métallique ([2]).



A l'occasion de ce travail, j'avais observé des manifestations spectaculaires de la présence d'aluminium dans le mica analyseur, mica courbé du spectrographe à focalisation employé. La figure donne l'allure du phénomène pour la

([1]) Y. Cauchois et H. Hulubei, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 181.

([2]) Y. Cauchois, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 351.

réflexion 002 (angle de Bragg $\varphi \simeq 54°$). Le rayonnement continu incident n'est filtré que par l'absorption non sélective d'une fenêtre de lithium ou beryllium mince. On a vérifié indépendamment, à l'aide d'un cristal exempt d'aluminium, du gypse par exemple, que le rayonnement incident présente bien une distribution uniforme d'intensité, sans émissions caractéristiques. On est frappé de trouver, sur le spectre réfléchi par le mica, à part des variations d'intensité qui rappellent le spectre d'absorption, un fort maximum d'intensité, x, que sous réserve de justification nous sommes tentée de désigner comme raie de diffusion anomale ou raie de résonance. L'aspect est différent pour la réflexion 001 de la même région spectrale ($\varphi \simeq 23°$) où l'on observe une inversion d'intensité pour la discontinuité.

Après ces premières observations, j'avais recherché d'éventuelles anomalies d'intensité au voisinage de fréquences d'absorption d'autres atomes présents dans le mica, le gypse et le quartz. L'expérimentation est limitée sur notre montage par la nécessité de courber la lame cristalline et par le domaine d'angles de Bragg possible à explorer.

Pour le mica, dans la région de l'absorption K du silicium en réflexion (002) ($\varphi \simeq 42°$), on n'observe pratiquement qu'une raie noire x sur un fond général clair apparemment homogène. Pour le quartz, taillé parallèlement à une face naturelle, la réflexion de premier ordre de la même gamme de fréquence ($\varphi \simeq 52°$) montre que le silicium y produit un aspect moins simple, plus analogue à celui de la région Al 002 du mica, mais avec une raie x relativement moins forte. Par contre, une lame de gypse clivée montre des raies claires dans la région d'absorption K du soufre (2e ordre, $\varphi \simeq 41°$), tandis que les effets sont moins nets pour les trois ordres observables de la région K du calcium, où se trouve probablement une inversion de la discontinuité.

Les anomalies d'intensité que nous avons mises en évidence, différentes d'absorptions banales, semblent attribuables au comportement exceptionnel des facteurs de structure dans les régions « anomales » et leur interprétation semble exiger une théorie de la diffusion « anomale » plus complète que celles dont nous disposons. Afin de préciser ou infirmer une correspondance vraisemblable entre les structures du spectre de « réflexion sélective » et les structures du spectre d'absorption, j'avais tenté une comparaison entre un spectre tel que celui de la figure et un spectre d'absorption d'une lamelle du même mica donné par un gypse; les résultats ne furent pas assez concluants à cause de l'insuffisance du pouvoir de résolution dans ce cas. Cependant, l'existence de raies noires x plus intenses que le spectre continu voisin donnerait à croire qu'il existe pour certaines fréquences propres du spectre d'absorption d'atomes dans le cristal, des valeurs élevées des facteurs de diffusion dont les approximations usuelles qui excluent les fréquences propres ne rendraient pas compte. S'il en était ainsi, les faits observés auraient un intérêt plus général que celui qu'ils offrent en spectroscopie X expérimentale.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Période du niveau de* 122 keV *du* ^{131}Cs. Note (*) de MM. **Hamlet Vartapétian, Louis Dick, Roger Foucher** et **Nils Perrin**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La période du niveau de 122 keV du ^{131}Cs a été mesurée par la méthode des coïncidences retardées. Sa valeur est de $(4\pm0,3).10^{-9}$ s. Cette transition s'interprète comme étant du type M_1 interdite avec $\Delta l = 2$, avec un niveau $g_{7/2}$.

Le ^{131}Ba de période 12 jours donne par capture électronique le ^{131}Cs. Divers auteurs ([1]) ont proposé des schémas de désintégration très différents des niveaux du ^{131}Cs. Nous avons effectué une première étude de spectroscopie γ en coïncidence : la source de ^{131}Ba utilisée a été obtenue par irradiation à la pile du ^{130}Ba, elle a été purifiée par MM. Lederer et Bouissières. Elle contient une faible proportion de ^{133}Ba.

Cette étude confirme que le niveau de 615 keV se désexcite entre autre, par l'émission de deux rayonnements γ successifs de 495 keV et 122 keV [comme l'ont montré D. C. Lu et al. ([1]) par une autre méthode] et semble indiquer que les autres cascades de désintégration aboutissent au niveau de 122 keV, exception faite du rayonnement de 615 keV qui atteint l'état fondamental du ^{131}Cs.

Les mesures effectuées jusqu'ici sur le rayonnement γ de 122 keV donnent un rapport $K/L = 6,0\pm0,5$ ([2]) et un coefficient de conversion interne $e/\gamma = 0,6$ ([1]).

La comparaison de ces valeurs avec celles obtenues à partir des tables de M. E. Rose ([3]) indiquerait une transition M_1 avec une certaine proportion de E_2. Les valeurs déduites des tables de Rose donnent en effet pour un rayonnement $M_1 : K/L = 7,6$ et $e/\gamma = 0,56$.

Nous avons mesuré la période du niveau de 122 keV par la méthode des coïncidences retardées, à l'aide d'un appareillage utilisant les cristaux INa(Tl) ([4]). On effectue la coïncidence entre les rayonnements γ d'énergie 495 et 122 keV (*figure*).

La courbe de résolution de l'appareil est obtenue en effectuant la coïncidence des rayonnements γ de 510 et 122 keV (Compton) d'annihilation du ^{22}Na.

Nous obtenons pour la période la valeur

$$T_{\frac{1}{2}} = (4\pm0,3).10^{-9}\,\text{s}.$$

(*) Séance du 14 décembre 1955.

([1]) *Voir* références : D. C. Lu et al., *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 139.

([2]) M. W. Elliot et al., *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 263.

([3]) β. *and* γ *Ray Spectroscopy*, K. Siegbahn, Amsterdam, 1955, chap. XIV.

([4]) L. Dick, R. Foucher, N. Perrin et H. Vartapétian, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1335.

A partir de cette valeur de $T_{1/2}$ nous pouvons calculer la vie moyenne du rayonnement γ de 122 keV par la formule

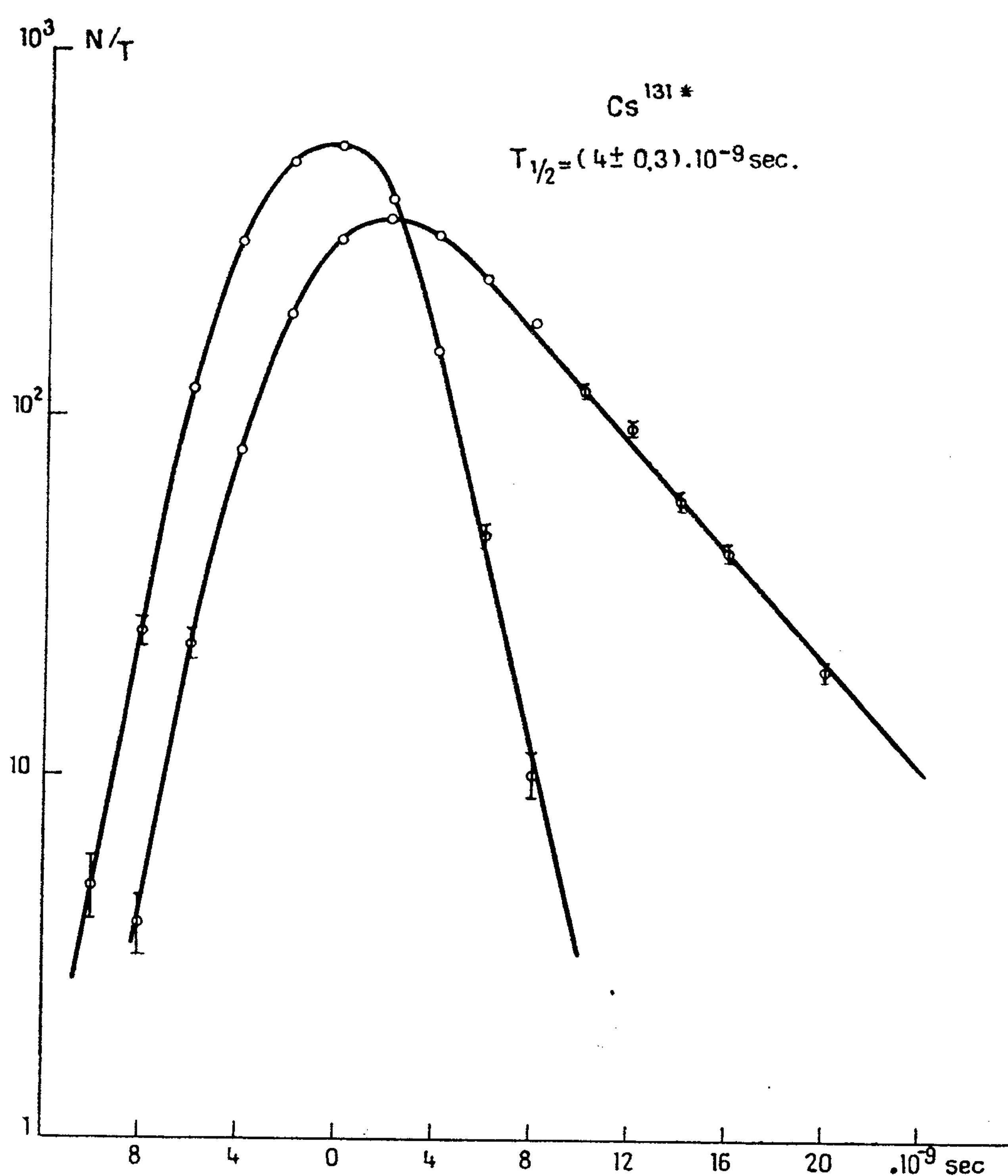
$$\tau_\gamma = \frac{1+\alpha}{0,693} T_{\frac{1}{2}},$$

α, coefficient de conversion interne.

En prenant pour α la valeur déduite des tables de Rose pour une transition M_1 on trouve

$$\tau_\gamma = 9 \cdot 10^{-9} \text{ s}.$$

L'application de la formule de V. Weisskopf ([5]) pour une transition M_1 permise ($\Delta l = 0$) sans tenir compte du facteur statistique, donnerait pour un rayonnement de 122 keV une vie moyenne 450 fois plus courte.



Coïncidences retardées entre les rayonnements γ de 122 et 495 keV du ^{131}Cs. Temps de résolution du circuit de coïncidence $2\tau_0 = 7,4 \cdot 10^{-9}$ s.

([5]) *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 1073.

La valeur du log τ_γ portée sur les courbes semi-empiriques de R. L. Graham et R. E. Bell ([6]) se place bien sur la courbe relative aux transitions M_1 interdites dans les noyaux à Z impair (cas du ^{133}Cs en particulier, où la période du premier niveau de 81 keV est de 6.10^{-9} s).

La transition de 122 keV se comporte donc essentiellement comme une transition M_1 interdite, elle implique un changement $\Delta l = 2$ du moment orbital du nucléon impair.

Le niveau fondamental du ^{131}Cs est noté ([7]), ([8]) comme étant $d_{5/2}$. Le niveau de 122 keV est donc compatible avec un $g_{7/2}$.

Des mesures plus précises du rapport K/L et du coefficient de conversion interne α seraient nécessaires pour évaluer la proportion de E_2 dans cette transition.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Relation expérimentale entre le parcours et l'énergie d'ions azote dans les émulsions nucléaires, pour les énergies comprises entre* 10 *et* 100 MeV. Note (*) de M. **Robert Chaminade**, Mlle **Monique Crut**, Mmes **Henriette Faraggi**, **Arlette Garin-Bonnet**, **Jeanine Olkowsky** et M. **André Papineau**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les énergies des ions sont définies par le rayon de courbure de leur trajectoire dans le champ magnétique du cyclotron et les parcours mesurés dans des émulsions nucléaires Ilford C_2.

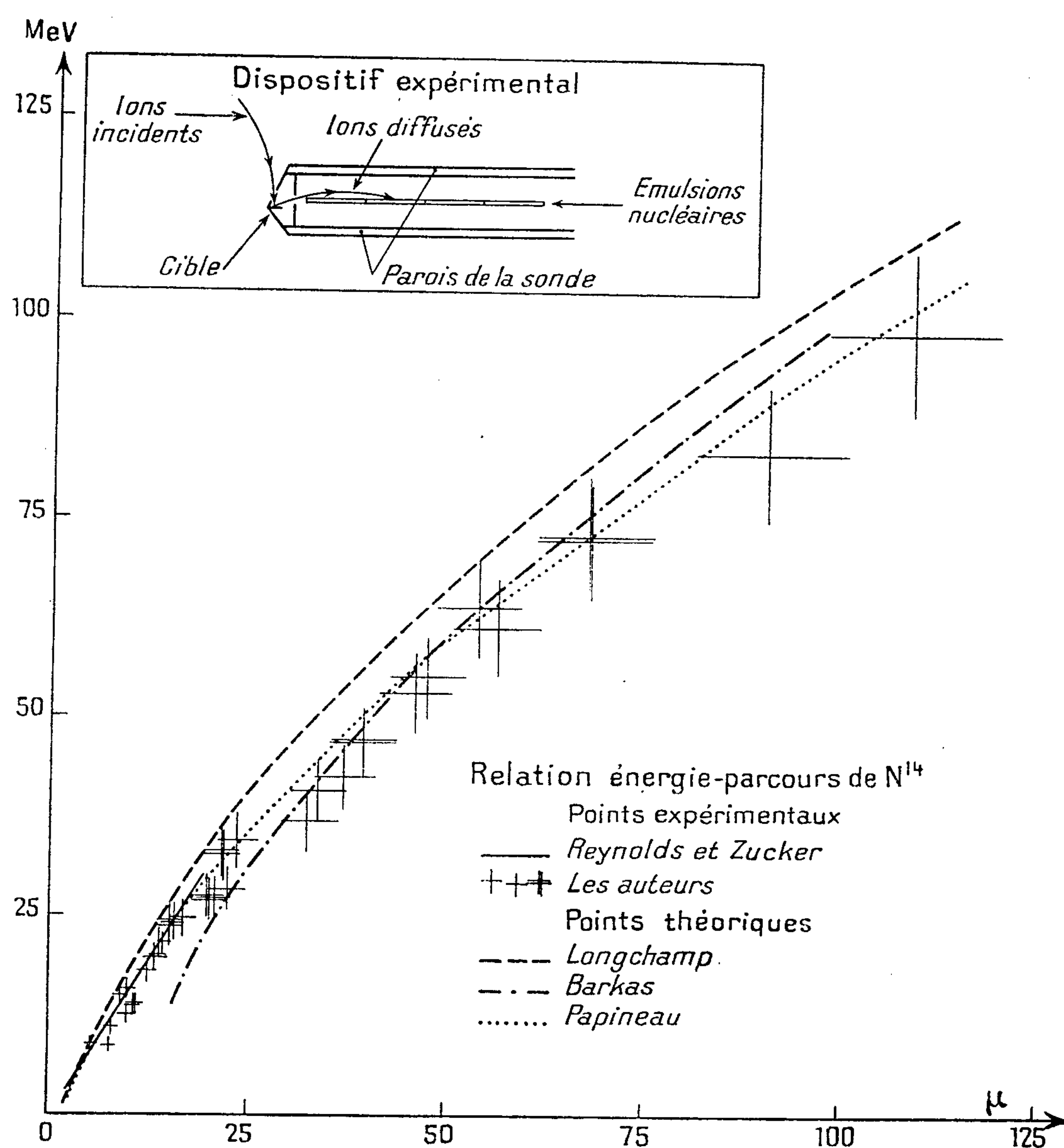
La connaissance des relations parcours-énergie pour les particules chargées est d'une très grande importance pratique pour l'interprétation de nombreux phénomènes. Lorsqu'il s'agit d'ions pouvant changer d'états de charge, les calculs théoriques basés sur les formules de Bethe-Bloch, tenant compte seulement de la perte d'énergie par ionisation, ne sont pas directement applicables, les phénomènes de perte et capture d'électrons se manifestant dans des domaines d'énergie très étendus. Des formules de correction ont été proposées, notamment par W. H. Barkas ([1]) et J. P. Longchamp ([2]), pour permettre de déduire des relations parcours-énergie connues pour les α et les protons, celles des ions de Z plus élevés tels que B, Li, C. Par ailleurs quelques déterminations expérimentales dans les émulsions nucléaires ont été faites par Barkas pour le bore et le lithium, par Miller ([3]) pour le carbone, et par Reynolds et

([6]) *Can. J. Phys.*, 31, 1953, p. 377.
([7]) R. Canada et A. Mitchell, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 76.
([8]) E. H. Bellamy et K. F. Smith, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 33.

(*) Séance du 19 décembre 1955.
([1]) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1019.
([2]) *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 89.
([3]) J. F. Miller, *Thèse* (U. C. R. L., 1952).

Zucker (4) pour l'azote entre 5 et 30 MeV. En outre, Reynolds et Zucker (5) ont établi la relation parcours-énergie dans le nickel pour les ions azote entre 5 et 30 MeV.

Nous avons utilisé le faisceau intérieur d'ions azote fourni par le cyclotron de Saclay (6) pour établir la relation parcours-énergie des ions azote entre 10 et 100 MeV. Dans une sonde de 50 mm de diamètre (*fig.* 1) introduite entre



les dees à 55 cm du centre, se trouve une cible épaisse de plomb, de surface 20 mm². Les ions diffusés vers l'arrière (ainsi que les particules chargées dues aux transmutations provoquées dans le plomb) sont courbés par le champ magnétique du cyclotron, à l'intérieur de la sonde; ils traversent une fente de 2 × 20 mm et viennent frapper une série d'émulsions nucléaires (Ilford C_2,

(4) H. L. Reynolds et A. Zucker, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 393.
(5) H. L. Reynolds, D. W. Scott et A. Zucker, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 671.
(6) P. Debraine et A. Bariaud, *Onde électrique*, 35, novembre 1955, p. 1048-1052.

100 et 200 μ) placées dans le plan médian de la sonde. On réalise ainsi une analyse magnétique très grossière des particules sortant de la cible.

Chaque point de l'émulsion définit alors, avec la fente et la cible, un cercle dont le rayon de courbure ρ varie le long de l'axe de la sonde. Pour une valeur donnée de ρ, H étant le champ magnétique du cyclotron, on recevra dans l'émulsion tous les ions ayant une même valeur de la quantité $Mv/Ze = H\rho$, M étant la masse de l'ion, v sa vitesse et Ze son état de charge réel à la sortie de la cible.

D'un point à l'autre de la plaque, pour un même ion, dans le même état de charge, l'énergie variera proportionnellement à ρ^2.

Les émulsions ont été dépouillées pour onze valeurs différentes du rayon de courbure ρ. Pour chaque ρ, on trace le spectre de distribution en longueur des trajectoires observées : on observe un certain nombre de groupes correspondant, d'une part, aux ions diffusés dans tous les états de charge possibles, d'autre part aux protons, deutons, tritons et particules α dus aux transmutations dans la cible. Par suite des mauvaises conditions géométriques, la dispersion des rayons de courbure est assez grande, et les groupes sont larges. Nous avons tout d'abord vérifié, à l'aide des groupes correspondant aux tritons, deutons et α, pour lesquels les relations parcours-énergie sont suffisammment bien établies, que les énergies en un point donné correspondaient bien à une même valeur de $H\rho$, qu'elles variaient proportionnellement à ρ^2 et que la valeur que l'on peut en déduire pour H est en bon accord avec les valeurs mesurées par ailleurs.

Nous étions alors en mesure de calculer, à 10 % près, l'énergie des ions azote diffusés, pour chaque valeur de leur état de charge, et pour chaque rayon de courbure. L'attribution de l'état de charge correct à chaque groupe d'ions azote observé se faisait en fonction de ces données. On obtient ainsi, pour chaque rayon de courbure, plusieurs points de la relation parcours-énergie et des recoupements sont possibles entre les spectres obtenus pour des rayons de courbure différents. L'accumulation des données compense ainsi, dans une certaine mesure, le manque de précision de chacune d'elles. L'erreur sur chaque parcours est de l'ordre de 10 %.

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 2. Pour les énergies inférieures à 30 MeV, la concordance avec les points expérimentaux plus précis de Reynolds et al. est satisfaisante. La précision globale de la courbe n'est pas supérieure à 15 %.

A titre de comparaison, nous avons fait figurer la courbe calculée par J. P. Longchamp ([2]). On peut voir que les parcours mesurés sont généralement plus longs que les parcours calculés; ceci indique que les ions doivent atteindre des vitesses supérieures à celles qui sont généralement admises pour être complètement dépouillés de leurs électrons. Nous figurerons aussi une

courbe calculée par l'un de nous ([7]) qui tient compte de ce fait et qui est basée en partie sur la détermination expérimentale des états de charge effectuée par Zucker et al. ([5]). Nous exposerons par ailleurs le détail de ce calcul. La formule empirique de Barkas ([1]) qui est reproduite sur la figure est en bonne approximation, par excès en dessous de 50 MeV et par défaut entre 50 et 100 MeV.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude en coïncidences du spectre de freinage interne accompagnant la capture* K *du* ^{131}Cs. Note ([*]) de M. **Aron Michalowicz**, transmise par M. Frédéric Joliot.

L'intensité du rayonnement de freinage interne accompagnant la transition par capture électronique a été trouvée supérieure à celle prévue par la théorie de Morrisson et Schiff ([1]), théorie ne faisant intervenir que la capture K et négligeant les effets coulombiens. Pour le ^{55}Fe ([2]), j'avais trouvé un excès de 30 % de photons (pour les énergies supérieures à 50 keV), valeur encore compatible avec la théorie, aux erreurs expérimentales près. Pour le ^{131} Cs, dans un travail non publié, j'ai trouvé un spectre ayant son maximum déplacé vers les basses énergies et une intensité de rayonnement 2,5 fois plus grande que celle prévue (mesurée pour les énergies plus grandes que 60 keV). Des résultats analogues ont été publiés par B. Saraf ([3]). Un travail récent de R. J. Glauber et P. Martin ([4]), tenant compte des effets coulombiens et de la capture L, donne une interprétation de l'augmentation de l'intensité du rayonnement aux basses énergies. D'après ce travail, le spectre de rayonnement de freinage lié à la capture K suivie d'émission de la raie K, doit avoir la forme et l'intensité prévues par Morrisson et Schiff; l'excès de photons étant dû soit à la capture d'électrons $2s$ et $2p$, soit surtout à la capture d'un électron $1s$ suivie d'une transition radiative à partir d'un état p supérieur.

La spectrométrie simple étant incapable de vérifier ces hypothèses, une expérience de spectrométrie en coïncidences était nécessaire pour étudier le rayonnement correspondant uniquement à l'émission de photons K. Pour être valable, une telle expérience doit avoir les caractéristiques suivantes :

a. Temps de résolution du système faible, de l'ordre de 10^{-8} s, pour pouvoir discerner convenablement les coïncidences vraies des coïncidences fortuites, la

---

([7]) A. Papineau (à paraître).

([*]) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 24.

([2]) Michalowicz, *J. Phys. Rad.*, 14, mars 1953, p. 214.

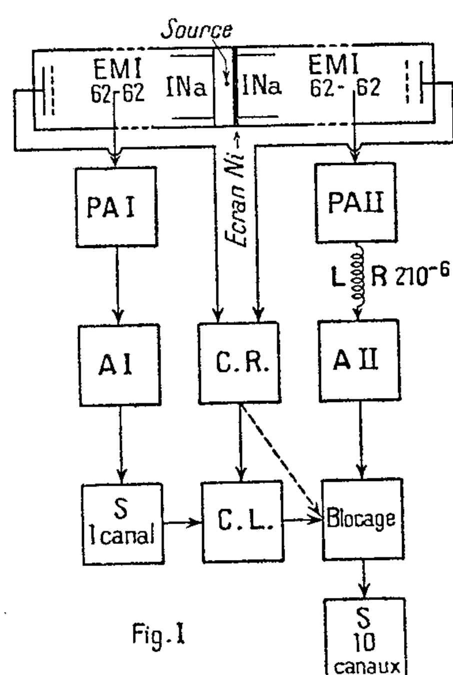
([3]) *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 642.

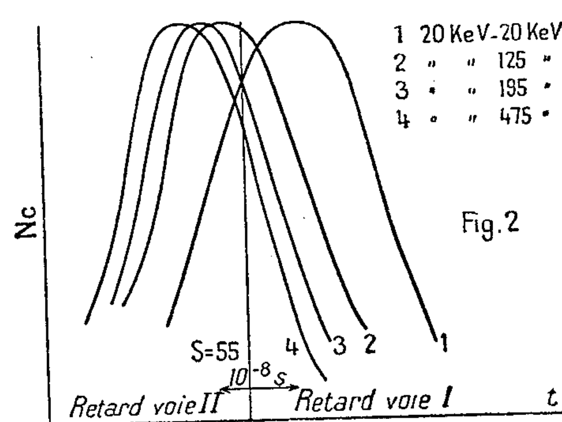
([4]) *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 572; *J. Phys. Rad.*, 16, juil. 1955, p. 573.

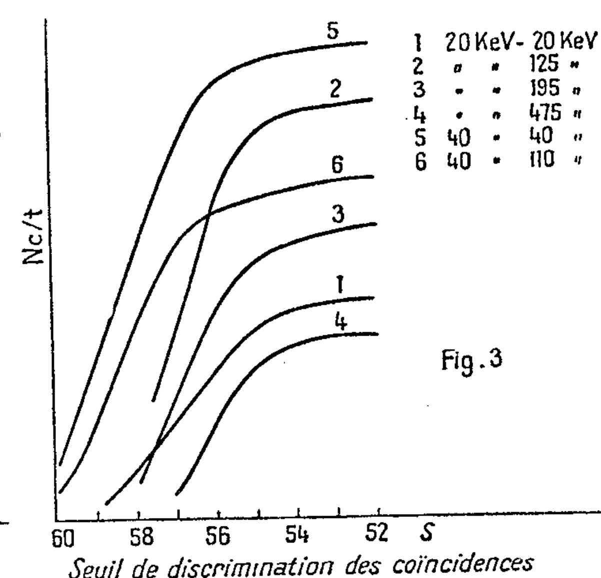
probabilité de capture radiative étant de l'ordre de 10^{-4}. Dans les conditions expérimentales utilisées nous pouvions espérer un rapport $Nc/N_f \simeq 5$.

b. Le rendement en coïncidence de la raie X_k de 30 keV avec le rayonnement continu (jusqu'à 300 keV) doit être constant.

Au Laboratoire, MM. L. Dick, R. Foucher, N. Perrin et H. Vartapétian, pour leur travail de spectrométrie avaient construit et mis au point un appareillage de coïncidences-discrimination d'énergie du type lent-rapide ([5]) satisfaisant aux conditions requises pour cette expérience. Sur leurs indications, j'ai construit un appareillage analogue. La figure 1 donne le schéma de l'installation utilisée pour la spectrométrie en coïncidences. Le compteur I détecte le rayonnement X_k et le rayonnement continu de freinage ($I_\gamma/I_x \simeq 10^{-4}$). Dans le compteur II, le rayonnement X est absorbé par 1 mm de nickel. Dans ces conditions, l'analyseur d'énergie pouvait être débloqué soit directement par les impulsions de coïncidences rapides, soit par les impulsions du système rapide en coïncidence avec la raie sélectionnée dans la voie II; les résultats obtenus par les deux méthodes sont identiques, aux erreurs expérimentales près.







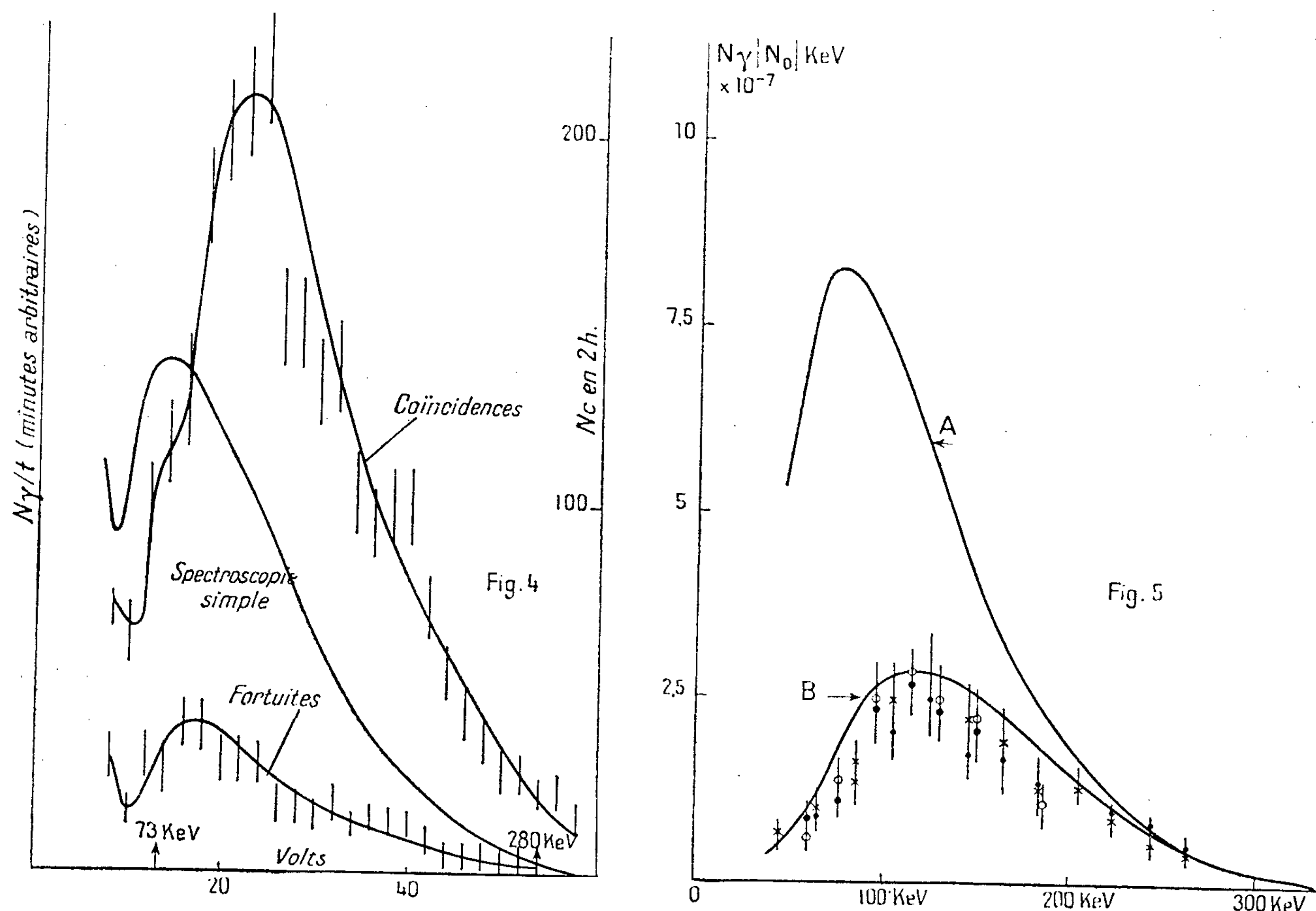
J'ai mesuré le temps de résolution, le déplacement du maximum des coïncidences (*fig.* 2), et le rendement, en fonction du seuil de discrimination des coïncidences rapides (*fig.* 3) en étudiant les coïncidences 20 KeV — 20, 125, 195, 475 keV (^{102}Rh) et 40 keV — 40, 100, 120 (^{153}Gd et $^{152,154}Eu$). Pour le temps de résolution utilisé, de l'ordre de 2.10^{-8}, et en choisissant un retard convenable variable avec l'énergie, le rendement est supérieur à 90 % (plateaux des courbes de la figure 3). Le spectre des fortuites a été d'autre part mesuré pour chaque expérience en utilisant deux sources identiques, les compteurs

---

([5]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1335.

étant séparés, et son intensité trouvée de l'ordre de grandeur attendue (*fig.* 4).

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 5; A, spectre expérimental en spectroscopie simple; B, spectre calculé d'après la théorie de Morrisson et Schiff, pour une énergie maxima de 320 KeV, compte tenu de différentes corrections (absorptions, échappement, effet Compton, angle solide vrai



variable avec l'énergie); ces deux spectres sont donnés à 10 % près. Les points avec barres d'erreur sont ceux obtenus en coïncidences (fortuites déduites), pour quatre séries d'expériences. Toutes les valeurs sont normalisées; A et B, nombre d'impulsions par minute, par keV et par désintégration; Nc par minute, par KeV et par désintégrations $1/\rho_x$.

Ces résultats semblent confirmer que la théorie de Morrisson et Schiff est valable si l'on ne considère que le rayonnement de freinage accompagnant la capture K suivie d'une émission de rayons X caractéristiques, et sont compatibles avec l'interprétation donnée par Glauber et Martin.

La source de ^{131}Cs a été préparée au service de chimie du laboratoire, par Mme Puchet, sous la direction de MM. Bouissières et Lederer.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dépolarisation dans les cellules électrochimiques au bioxyde de manganèse.* Note de MM. **Jean Brenet, Pierre Malessan** et **Alfred Grund**, présentée par M. Louis de Broglie.

La présence de carbone n'influe pas l'évolution de MnO_2 lors d'une décharge. Même si celle-ci est assez importante, avec réduction partielle de Mn^{4+} à Mn^{2+}, on observe seulement une dilatation de la maille et ce phénomène semble plutôt propre à la variété Mn_2O γ.

Pour tenter de préciser des résultats antérieurs (1), (2) nous avons repris de nouvelles expériences sur l'évolution de MnO_2 au cours de décharges de cellules électrochimiques en électrolyte liquide constitué par une solution saturée de NH_4Cl. Nous avons voulu avant tout examiner une influence éventuelle du carbone sur cette évolution et nos cathodes ont été constituées sans carbone. Les décharges ont été évidemment affectées par le manque de conductibilité électronique des cathodes, mais en adoptant un processus de décharge assez lent, nous avons pu atteindre des quantités d'électricité allant jusqu'à 350 Cb par gramme de bioxyde. Les résultats suivants ont ainsi pu être obtenus dans la limite des quantités d'électricité produites :

a. Dans le cas de la variété MnO_2 γ le diagramme obtenu aux rayons X montre que le réseau cristallin n'a pas été affecté. On observe seulement une diminution nette des diamètres des anneaux ce qui correspond donc à une dilatation de la maille élémentaire.

b. L'analyse chimique nous a montré cependant qu'il y avait déjà une réduction partielle d'ions Mn^{4+} en ions Mn^{2+}. Ceci nous prouve que le réseau initial du bioxyde présente une certaine stabilité malgré cette réduction chimique, nettement sensible, d'une partie des ions Mn^{4+} initiaux.

c. La proportion de Mn^{4+} réduite à l'état de Mn^{2+} nous a permis de déterminer la quantité d'électricité qui devrait correspondre à cette réduction. Dans la limite des erreurs attendues et de divers ordres (10 à 15 % près), l'accord entre les quantités d'électricité ainsi calculées et obtenues expérimentalement paraît satisfaisant.

d. Nous avons également réalisé dans les mêmes conditions, des décharges sur des cellules constituées à partir d'autres bioxydes actifs comportant simultanément les variétés $MnO_2\,\alpha$ (cryptomélane), $MnO_2\,\beta$ (pyrolusite) et $MnO_2\,\gamma$. Nous avons obtenu des résultats analogues aux précédents mais les diagrammes

(1) J. Brenet et A. M. Moussard, *Symposium React. État Solide*, 1952, Ed. Goeteborg, II, 1954, p. 593-600.

(2) J. Brenet, A. Grund et A. M. Moussard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 695.

de poudres ont montré que le phénomène de dilatation de la maille élémentaire ne portait que sur la variété $MnO_2\gamma$.

e. Ceci nous a permis d'ailleurs de confirmer que dans ce genre de bioxydes actifs nous étions bien en présence des trois variétés α, β et γ simultanément, et, en outre, ces expériences nous apportent des éléments intéressants relatifs à la détermination du type réel de structure cristalline de $MnO_2\gamma$.

Ces résultats nous montrent donc que le carbone est sans influence sur l'évolution de MnO_2 au cours de la décharge. Il ne semble pas intervenir dans le processus élémentaire de dépolarisation. La dilatation du réseau initial peut être interprétée simplement à partir de l'accroissement des rayons ioniques en passant de Mn^{4+} à Mn^{2+}. Enfin, nous pouvons concevoir que le comportement des variétés α et β soit différent de celui de $MnO_2\ \gamma$ au cours de décharges. En particulier ces variétés peuvent ne pas jouer un rôle important au début de la décharge surtout si la variété γ prédomine nettement. Par ailleurs, d'après des résultats expérimentaux qui feront l'objet d'une prochaine publication, nous sommes amenés à concevoir dans le processus de dépolarisation, plusieurs phases possibles. La première phase serait un processus de chimisorption, et la seconde un processus équivalent à une entrée de protons dans le réseau. Or de tels processus permettent précisément de saisir pourquoi certains bioxydes possèdent une activité moindre et pourquoi l'évolution de leur structure peut être différente. En effet, à la lumière de ces conceptions nous pouvons interpréter les phénomènes observés dans cette première étude, tout spécialement en ce qui concerne la variété $MnO_2\ \gamma$. Cette dernière doit en effet posséder, en raison d'une forte acidité protonique ([3]), un pouvoir de chimisorption élevé et doit présenter une grande accessibilité de son réseau en raison de sa non-stœchiométrie. Quant à la variété α, ses possibilités de chimisorption sont très certainement assez considérables, comme pour $MnO_2\ \gamma$. Par contre la stabilité de son réseau lors d'une réduction de Mn^{4+} vers Mn^{2+} n'est pas suffisante pour permettre une dilatation du réseau en raison de la taille plus élevée des cristallites. Dès lors la durée de la seconde phase du processus de dépolarisation envisagée précédemment est fortement écourtée.

Enfin, en ce qui concerne $MnO_2\,\beta$, sa structure très dense, sa composition pratiquement stœchiométrique et la grande taille des cristallites éliminent à la fois un pouvoir de chimisorption important et limitent l'accessibilité du réseau. Par suite la dépolarisation par $MnO_2\ \beta$ ne peut être que très lente et nécessite la mise en jeu de mécanismes plus complexes. D'ailleurs les premiers résultats expérimentaux ([1]) nous ont montré effectivement une évolution particulière de $MnO_2\ \beta$ au cours de la décharge.

([3]) J. Brenet et A. Grund, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1210.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions en émulsion.*

Note (*) de M. **André Viallard**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les auteurs qui ont étudié des réactions entre liquides « immiscibles » ont généralement conclu à une réaction de surface à la frontière des deux phases. L'hypothèse d'un tel mécanisme semble avoir été énoncée pour la première fois par Treub ([1]) à propos de l'étude de la saponification des triglycérides. Il semble cependant qu'une telle « réaction de surface » n'ait jamais été mise clairement en évidence. En général, les auteurs se contentent de noter un accord qualitatif entre les phénomènes globaux observés et les conséquences d'une telle hypothèse.

Si l'on écarte les expériences manifestement trop imprécises, ou portant sur des corps mal définis, les seules mesures faites avec des intentions d'étude systématique s'attachant à un cas simple, sont celles de King et Mukerjee ([2]) sur l'hydrolyse de l'acétate d'amyle par les solutions diluées de soude. Ces auteurs concluent à la validité de l'hypothèse de Treub et trouvent qu'une telle réaction, favorisée par une bonne agitation, l'est plus encore par l'emploi d'agents émulsifiants comme l'oléate de sodium. Malheureusement, la méthode d'interprétation des résultats expérimentaux qu'ils utilisent est très discutable. Cette méthode, en effet, consiste à évaluer les temps nécessaires pour atteindre un certain degré d'avancement de la réaction. Il en résulte des erreurs graves par suite de l'incertitude notable dans la définition de l'instant initial.

Il nous a donc paru intéressant de reprendre les mesures effectuées par King et Mukerjee. L'hétérogénéité du milieu est une cause importante d'erreurs expérimentales dans l'étude d'une telle réaction. Nous nous sommes appliqués à les réduire en maintenant durant toute la durée des expériences, une agitation extrêmement violente à l'aide d'un émulseur efficace spécialement conçu pour ce but.

L'évaluation de la vitesse vraie à partir des résultats obtenus nous a permis de conclure que, dans de telles conditions, et dans le domaine de température étudié :

a. La vitesse de réaction dans une émulsion acétate d'amyle/soude diluée est du premier ordre en fonction du titre de la soude.

b. Avec une agitation suffisamment efficace, toute tentative d'accroissement de la vitesse de réaction par un accroissement de l'aire interfaciale (agitation plus énergique, emploi d'émulsifiants comme l'oléate de sodium,

---

(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) *J. Chim. Phys.*, 16, 1918, p. 107.

([2]) *J. Soc. Chem. Ind.*, 57, 1938, p. 431.

accroissement du volume de la phase ester) est vaine. La réaction reste du premier ordre et la constante de vitesse conserve sa valeur.

Ces résultats en désaccord avec l'hypothèse de Treub, comme avec les conclusions de King et Mukerjee nous ont suggéré d'appliquer aux résultats expérimentaux de ces derniers la méthode précise de détermination des vitesses de Broche et Gibert (3) utilisée d'ailleurs avec nos propres expériences. On aboutit alors à des conclusions semblables aux nôtres. (La réaction est d'ordre 1 aux erreurs d'expérience près, l'oléate de sodium et l'oléate de triéthanolamine sont sans effet.)

En conclusion, si l'hypothèse de Treub permet d'expliquer qualitativement les phénomènes observés dans de nombreux cas, il semble qu'elle ne soit pas généralisable à tous les esters comme l'ont fait certains auteurs.

Dans le cas de l'acétate d'amyle, nous admettrons que, en dépit de la faible solubilité de l'ester, la réaction se fait essentiellement en phase aqueuse. La réaction de surface, si elle existe est négligeable. La vitesse de disparition de la soude résulte de la composition de deux vitesses :

a. la vitesse de dissolution;

b. la vitesse de réaction en phase homogène.

La plus petite des deux limite la vitesse du phénomène global, et seule la première dépend de l'aire interfaciale.

Dans les conditions de nos expériences, la vitesse de dissolution est grande devant la vitesse de réaction, d'où une réaction d'ordre 1, la phase aqueuse restant constamment saturée en ester.

Des mesures en cours ont pour but de rechercher une confirmation de ces premiers résultats, et la possibilité de les étendre à d'autres esters moins solubles.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse du comportement acido-basique de la gélatine.* Note de MM. **Jean Salvinien** et **Serge Combet**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Pour étudier les interactions entre la gélatine et des électrolytes simples (1), il est nécessaire de connaître le comportement acido-basique de la protéine. Le problème se ramène à la détermination du nombre n_{H^+} de protons combinables (ou séparables) pour 1 g de gélatine iso-ionique en fonction du pH.

Une solution acidifiée de gélatine en milieu de force ionique 0,5 est titrée par addition de potasse, à une température de 25°C. Le pH est mesuré au moyen d'un montage à électrode de verre et potentiomètre à lampe électromètre.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 131.

(1) S. Combet et F. Hamdiken, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 18.

La valeur maximale moyenne de n_{H^+} ressortant de plusieurs titrages est 95.10^{-5} ion-g/g. Il est commode de considérer h, nombre de protons séparés à partir de 1 g de gélatine prise à son maximum de combinaison avec les protons et défini par conséquent par

$$h = 95.10^{-5} - n_{H^+}.$$

L'électrode de verre utilisée ne permet pas d'arriver aux pH élevés où h atteint son maximum. Le tableau I donne la variation de h avec le pH.

TABLEAU I.

pH........	2,00	2,20	2,40	3,00	3,50	4,00	5,00	6,00
$h.10^5$......	0	0,8	2,0	10,0	23,5	46,6	95,0	110,4
pH.......	6,50	7,00	7,50	8,00	9,00	10,00	10,80	
$h.10^5$.....	113,4	115,1	116,4	117,7	122	138,6	152,3	

Ces données peuvent être interprétées par la dissociation successive des divers types de groupes homogènes qui se trouvent sur la molécule de protéine. On utilise la théorie de la dissociation d'un acide polyvalent ([2]), ([3]) qui donne les relations suivantes :

$$h_i = \frac{m_i K_i}{K_i + [H^+]}, \qquad (2)$$

$$K_i = K_i^0 e^{2wz}, \qquad (3)$$

$$h = \sum_{i=1}^{n} h_i, \qquad (4)$$

où K_i et K_i^0 sont respectivement les constantes de dissociation actuelle et intrinsèque des m_i groupes de la classe i;

h_i est le nombre de protons séparés dans cette classe;

z est la charge portée par l'unité de concentration de protéine;

w est un terme de correction électrostatique, non calculable théoriquement dans le cas de la gélatine et ne dépendant pas de la nature des groupes.

Il n'est pas nécessaire de connaître m pour les diverses classes de groupes. Il suffit de connaître une valeur approchée du nombre de carboxyles par gramme de protéine (m_1) pour déterminer une valeur expérimentale approchée de w grâce à une relation entre ces deux grandeurs et la pente de la courbe de titrage pour $h = (m_1/2)$ ([4]). Si l'on suppose que jusqu'à pH 5,0 les groupes carboxyles sont seuls à se dissocier, on peut leur appliquer les équations (2) et (3) sous la forme

$$h [H^+] e^{-2wz} = K_1^0 (m_1 - h), \qquad (5)$$

([2]) R. K. CANNAN, *Chem. Rev.*, 30, 1942, p. 395.
([3]) G. SCATCHARD, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 51, 1949, p. 660.
([4]) K. LINDERSTRÖM-LANG, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 15, 1923-1925, nº 7.

En portant le premier membre de l'équation (5) en fonction de h, on obtient une droite dont les paramètres fournissent m_1 et K_1^0. Si la correction électrostatique est incorrecte, la courbe obtenue n'est pas une droite mais son abscisse à l'origine donne bien m_1 qui permet un calcul exact de w. On continue ensuite de dépouiller les données des titrages par la même méthode en utilisant l'équation (4).

Dans le tableau II sont rassemblées les valeurs des constantes ainsi déterminées pour chaque classe de groupes. Ces constantes et les équations (2), (3) et (4) permettent de reconstruire la courbe de titrage avec une déviation moyenne inférieure à $0{,}5.10^{-5}$ ion-g/g. L'attribution de chaque paire de constantes à un type de groupe donné a été aussi confirmée par étude des enthalpies d'ionisation entre 25 et 35°C ([5]). Bien que la théorie de la dissociation d'un polyacide que nous avons utilisée ait été établie pour une molécule à symétrie sphérique, il apparaît qu'elle convient bien à la gélatine, protéine linéaire.

Tableau II.

Groupes carboxyle....................	$m_1 = 113.10^{-5}$	$pK_1^0 = 4{,}28$
Groupes imidazole....................	$m_2 = 4{,}5.10^{-5}$	$pK_2^0 = 6{,}90$
Groupes -amino......................	$m_3 = 39.10^{-5}$	$pK_3^0 = 9{,}82$

Un article détaillé sur l'ensemble de cette question paraîtra ultérieurement.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Détermination expérimentale, par une méthode d'équilibre chimique, de l'ordre de la transformation β/β' des laitons.* Note (*) de M. **Daniel Balesdent**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les transformations de surstructure des alliages ont été considérées, pendant longtemps, comme étant du deuxième ordre. Or, on a pu montrer récemment que, dans quelques cas, ces transformations étaient en réalité du premier ordre : Cu_3Au ([1]), CoPt ([2]), CuPt ([3]), ce qui donnait à penser que certaines étaient du premier ordre, d'autres du second.

Le type des transformations du deuxième ordre étant la transformation β/β' des laitons, il nous a paru intéressant de l'examiner, par une méthode

([5]) J. Wyman, *J. Biol. Chem.*, **127**, 1939, p. 1.

(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) F. N. Rhines et J. B. Newkirk, *Trans. Amer. Soc. Metal*, **45**, 1953, p. 1029-1055.

([2]) J. B. Newkirk, R. Smoluchowski, A. H. Geisler et D. L. Martin, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1951, p. 290-298.

([3]) P. Assayag et M. Dodé, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 7620; P. Assayag, *Ann. Chim.*, **10**, 1955, p. 637-665.

d'équilibre chimique, afin de tenter de trancher la question par une méthode particulièrement sûre.

Une transformation du premier ordre se caractérise en effet par la coexistence à certaines températures de deux phases en équilibre, alors qu'une transformation du deuxième ordre s'opère en phase unique. Nous avons recherché la coexistence des phases β et β' en équilibre avec la phase α, coexistence qui, lorsqu'elle existe, se traduit dans le diagramme température-composition par un palier de concentrations à température fixe, c'est-à-dire par une discontinuité des courbes de séparation des domaines : $(\alpha+\beta)/\beta$ et $(\alpha+\beta')/\beta'$.

A cet effet, nous avons mis au point une méthode nouvelle de détermination du diagramme d'équilibre cuivre-zinc.

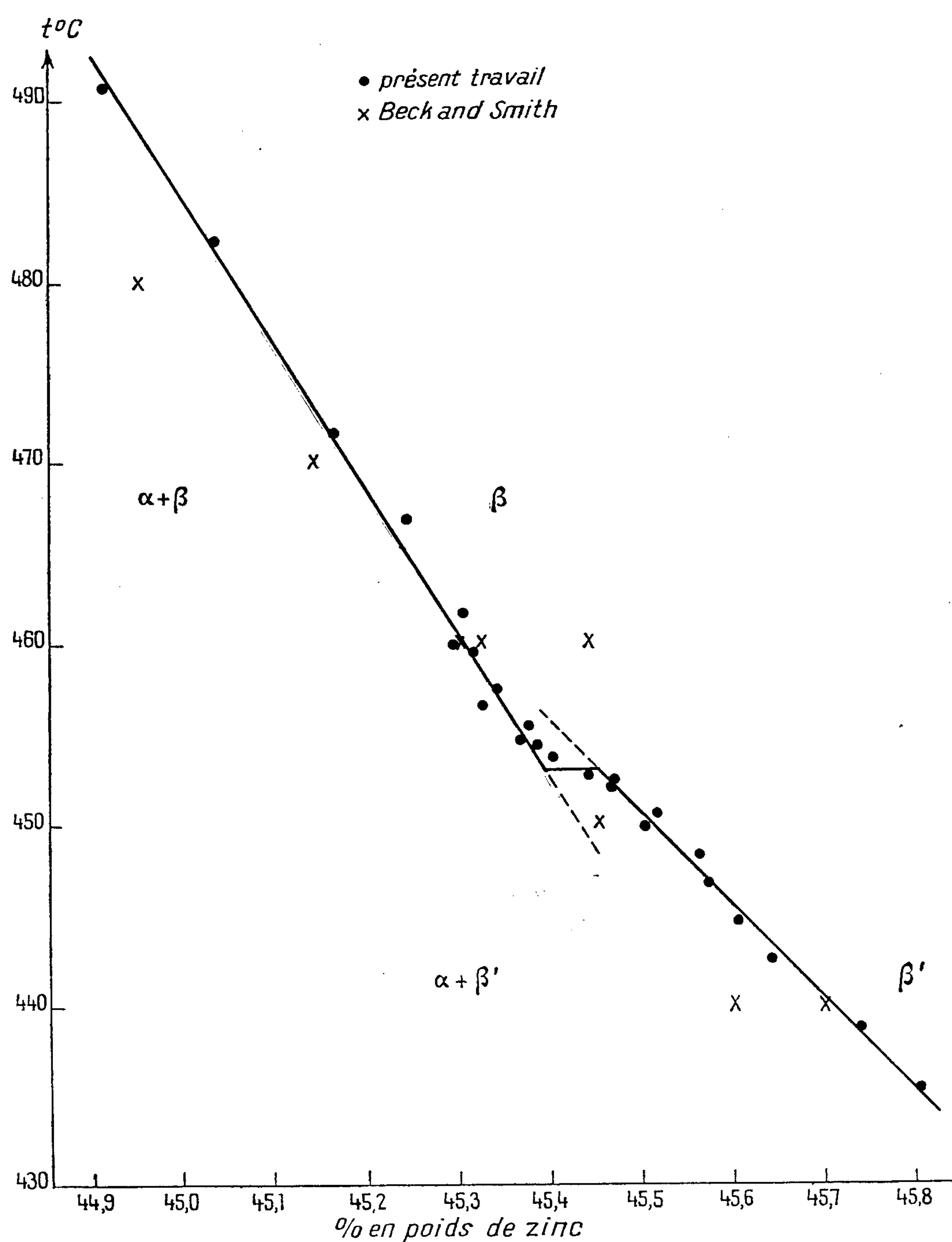
Des alliages de cuivre et de zinc en feuilles minces sont préparés, en tube scellé, par distillation de zinc sur des feuilles de cuivre, maintenues vers 450°C dans le vide. Une feuille de cuivre électrolytique ($10\times2{,}5\times0{,}002$ cm), pesée, est enroulée en accordéon afin qu'elle n'adhère pas au tube de verre, puis introduite dans un tube de pyrex avec un morceau de zinc pur industriel redistillé, pesé. On dégaze en pompant avec une trompe à vapeur de mercure, pendant une demi-heure à froid, puis pendant 2 h à 300°, puis on scelle. Le tube scellé est alors placé dans un four à la température désirée (430 à 490°). En quelques heures, le zinc a distillé sur le cuivre; on laisse le tube 24 h dans le four, afin d'assurer l'homogénéisation de l'alliage, laquelle est en fait atteinte en moins de 10 h. Comme on connaît le poids du cuivre mis en œuvre, la pesée de l'alliage formé fournit son titre avec une très grande précision.

Deux de ces alliages, l'un formé des phases $\alpha+\beta$, l'autre de β seul (respectivement, environ 40 et 47 % en poids de zinc) sont alors enfermés dans un tube, séparés l'un de l'autre par une lame de verre. Le tube est vidé, dégazé, scellé comme précédemment, puis porté dans un four et maintenu à la température désirée pendant 24 h. L'alliage β a une tension de vapeur de zinc supérieure à celle de l'alliage $\alpha+\beta$. Le zinc distille de β sur $\alpha+\beta$ jusqu'à égalité des tensions de vapeur; l'alliage β possède alors la composition limite en équilibre avec l'alliage $\alpha+\beta$. Il suffit, une fois l'équilibre établi, de peser β, dans lequel on connaît le poids de cuivre présent, pour en déduire le titre de l'alliage β à la limite $\alpha+\beta/\beta$, à la température de l'équilibre.

Les températures étaient mesurées au 1/10e de degré, au potentiomètre, avec un couple Pt-Pt rhodié, vérifié au point d'ébullition du soufre. Le tube scellé était placé dans un tube en fer, fermé, logé dans un four du type Chevenard : sa température demeurait constante à $\pm$ 0,3°C. Les pesées ont été faites sur une balance Mettler B 6, ce qui a permis de connaître le rapport des poids à $\pm$0,01 % en zinc.

Les résultats obtenus sont représentés sur la courbe ci-après. Comme on peut le voir, d'après l'échelle utilisée, la méthode employée est très précise; les

écarts à la courbe moyenne sont au maximum de 0,02 % en zinc. La précision atteinte est environ dix fois supérieure à celle obtenue par L. H. Beck et C. S. Smith [4]. En contradiction avec les travaux antérieurs [5], nous confirmons, en les précisant, les résultats de ces deux chercheurs.



Ainsi, un palier semble se dessiner vers 453°C. Ce palier allant de 45,39 à 45,45 % en poids de zinc aurait une longueur d'environ 0,06 % en poids de zinc. Ceci est à la limite de notre précision et, s'il semble difficile d'exclure l'existence d'un tel palier, il est toutefois encore un peu prématuré d'en affirmer la réalité.

---

(4) *Trans. Amer. Inst. Met. Eng.*, 194, 1952, p. 1079-1083.

(5) G. V. Raynor, *Annotated Equil. Diagrams*, n° 3, 1944, *Inst. Métals*, London.

Fort heureusement, bien que déjà très précise, cette méthode d'étude du diagramme des laitons doit pouvoir être encore améliorée en utilisant une microbalance et un four à température plus stable. Des essais sont en cours en ce sens, qui permettront, espérons-nous, de fixer de façon certaine l'ordre de la transformation β/β' des laitons, que l'on peut toutefois déjà soupçonner ne pas être une transformation du second ordre pure.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Méthode photoélectrique pour l'étude de la dissociation thermique du bromure cuivrique.* Note (*) de M. **Pierre Barret** et Mme **Nicole Guenebaut-Thévenot**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons cherché à améliorer la précision des mesures de pression de dissociation faites à l'aide du manomètre de verre classique de type-Daniels en réalisant un manomètre à membrane de Pyrex plus épaisse, mais dont les flèches de moins d'un dixième de micron sont détectées avec une très bonne reproductibilité grâce à un dispositif photoélectrique.

Certains Ouvrages [1], [2], [3], attribuent encore au bromure cuivrique une température de fusion de l'ordre de 500°C, bien que C. Jackson [4], en étudiant en 1911, les pressions de dissociation de ce sel cristallisé en fonction de la température, établit qu'il se comportait comme un système binaire univariant selon la réaction de dissociation :



$$CuBr_2\ (S) \rightleftharpoons CuBr\ (S) + \frac{1}{2} Br_2\ (G).$$

Cependant Jackson s'intéressait principalement à la réalisation de manomètres en verre pour la mesure des pressions de vapeurs qui attaquent le mercure, améliorant les réalisations de Ladenburg [5], Johnson [6], Bodenstein [7] et Gibson. C'est seulement à titre d'exemple qu'il choisit le bromure cuivrique pour la vérification du fonctionnement de son appareil.

Récemment, N. W. Gregory et B. A. Thackrey [8] ont publié une étude similaire sur la dissociation thermique du bromure ferrique entre 65 et 140°C. Ils ont utilisé un manomètre de verre du type Daniels [9]. Dans ces dispositifs,

---

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) Pascal, *Traité de Chimie minérale*, 8, p. 396.

(2) Jannasch et Rose, *Z. Anorg. Chem.*, 9, 1895, p. 194.

(3) *Handbook of Chemistry and Physics*, 1954, p. 512.

(4) *J. Chem. Soc.*, 49, I, 1911, p. 1066.

(5) *Ber. Deuts. phys. Ges.*, 8, 1906, p. 20.

(6) *Z. Phys. Chem.*, 61, 1908, p. 457.

(7) Bodenstein, *ibid.*, 69, 1909, p. 26.

(8) *J. of the Amer. Chem. Soc.*, 72, 7, 1950, p. 3176.

(9) *Ibid.*, 50, 1928, p. 115.

les déformations de la capsule manométrique dissymétrique se traduisent par les déplacements observés au microscope d'une aiguille de verre soudée à la capsule.

Nous avons effectué nos premières mesures avec un manomètre de ce type. Mais, pour rendre l'appareil sensible à une différence de pression de moins de 1 mm Hg, on est conduit à donner à la capsule manométrique une paroi très mince, ce qui présente des inconvénients : risques de rupture en cas d'une différence de pression accidentelle un peu élevée au cours des mesures ou de déformation permanente qu'une température supérieure à 250° favorise nettement. Pour y remédier par la réalisation de capsules à paroi plus épaisse, on doit augmenter la sensibilité du procédé de détection des déformations. C'est ainsi que E. J. Harris et A. C. Egerton mettent en œuvre la variation de capacité d'un condensateur dont la plaque mobile est soudée à l'extrémité de l'aiguille de verre [10].

Nous avons réalisé une capsule manométrique hémisphérique en Pyrex, dont la paroi plane se déforme comme une plaque circulaire encastrée sur sa périphérie (*fig.* 1). En son centre, à l'intérieur et dans l'axe du tube de com-

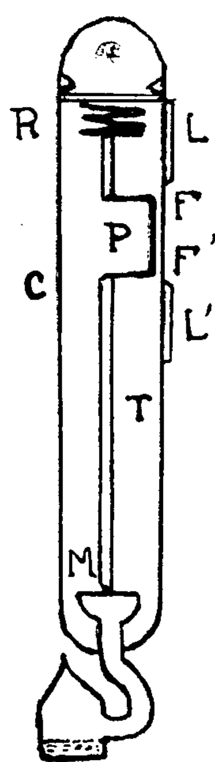


Fig. 1.

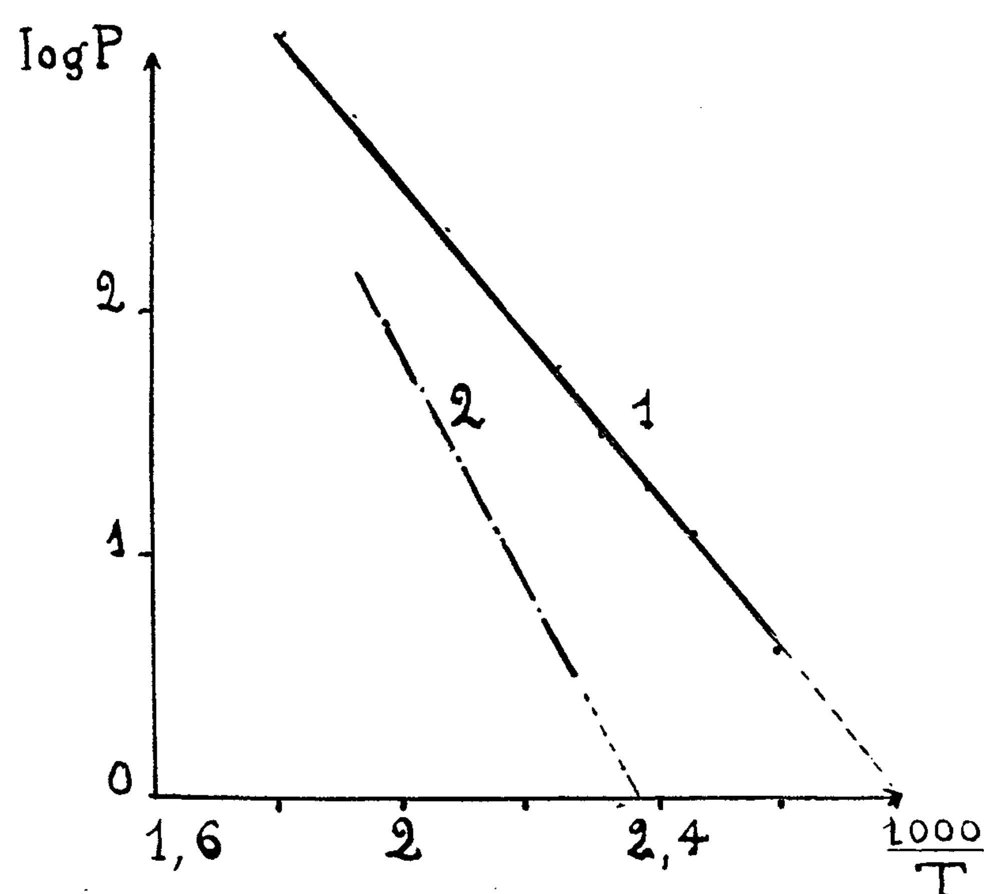


Fig. 2.

pensation de pression C, appuie une tige de verre T dont l'autre extrémité est maintenue par un ressort R exerçant une force constante. Cette tige supporte une plaque de platine en forme de demi-cylindre P, de diamètre très légère-

(10) E. J. Harris and A. C. Egerton, *Proc. Roy. Soc. London*, A, **932**, 168, 1938, p. 1-18.

ment inférieur au diamètre intérieur du tube C. Sur la paroi extérieure de ce tube sont maintenues deux lames métalliques L et L′ avec un écartement de très peu supérieur à la hauteur de l'écran P de façon à ménager pour un faisceau lumineux incident, deux diaphragmes en forme de fentes F et F′ de moins de 1/10ᵉ de millimètre de largeur sur 10 mm de long. Les flux lumineux issus de ces fentes sont reçus par deux cellules photoélectriques à couche d'arrêt en opposition. La déformation de la capsule déséquilibre les courants de cellule dans un sens ou dans l'autre suivant le sens de la différence de pression s'exerçant sur la paroi M. On obtient facilement une déviation d'une unité de l'échelle d'un galvanomètre de table pour une différence de pression de 1 mm Hg, ce qui revient à déceler des flèches de la membrane de moins de 0,1 μ.

Comme mode de chauffage, nous avons adopté, entre 100 et 280° C, un bain thermostatique avec agitation mécanique.

Les mesures de température ont été faites à l'aide de deux couples en série ATE-BTE avec soudures froides dans la glace fondante, par la méthode potentiométrique.

Nos résultats, auxquels nous consacrerons une publication plus détaillée, sont très différents de ceux de Jackson (*fig.* 2). Alors que celui-ci a opéré sur $CuBr_2$ cristallisé, nos mesures ont porté sur la variété amorphe obtenue après plusieurs dissolutions successives du sel pur cristallisé dans l'alcool absolu et dessiccation à l'étuve sous vide à 45° C. A 266° C, par exemple, nous obtenons : P = 760 mm Hg, tandis qu'à la même température la pression mesurée par Jackson est 353 mm Hg. Nous avons porté sur un même graphique (*fig.* 2) nos résultats (courbe 1) et ceux de Jackson (courbe 2). Ils sont représentés par les deux équations suivantes :

Courbe 1 :

$$\operatorname{Log} P^{\frac{1}{2}} = -\frac{7090}{RT} + \frac{13,10}{R}.$$

Avec

$$\Delta H_{298} = 7,09\,\text{kcal}, \qquad \Delta S_{298^\circ} = 13,10\ \text{cal/mole degré}.$$

La variation correspondante d'enthalpie libre est

$$\Delta G_{298} = 3,16\ \text{kcal}.$$

Courbe 2 :

$$\operatorname{Log} P^{\frac{1}{2}} = -\frac{11\,200}{RT} + \frac{19,9}{R}.$$

D'où

$$\Delta G_{298} = 5,23\,\text{kcal}.$$

CATALYSE. — *Étude de la décomposition de l'acide formique en fonction de la texture des catalyseurs.* Note (*) de Mlle **Anne Coutray de Pradel** et M. **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la décomposition de l'acide formique indique que les gels de silice sont généralement des masses de contact déshydratantes. Les propriétés déshydrogénantes qui se manifestent à partir de 300°C environ sont très faibles pour les catalyseurs dont le rayon des pores varie entre 10 et 120 Å. Seuls les catalyseurs à rayon de pores supérieur à 500 Å montrent une certaine action déshydrogénante.

On sait que, suivant le catalyseur employé, l'acide formique peut être décomposé soit en $H_2 + CO_2$, soit en $H_2O + CO$.

P. Sabatier [1] a déjà étudié l'activité et l'action sélective d'un grand nombre d'oxydes dans la décomposition de l'acide formique et des alcools. Si certains favorisent exclusivement la déshydrogénation ou la déshydratation, d'autres permettent dans des proportions variables, les deux réactions.

H. Adkins [2], le premier, supposa que l'action de catalyseurs simultanément déshydrogénants et déshydratants était liée à leur texture. Plus tard, Schwab [3] et ses collaborateurs étudièrent un nombre important d'oxydes et dégagèrent à nouveau l'importance de la texture des masses de contact considérées. C'est ainsi qu'ils ont trouvé qu'un gel de silice qualifié de microporeux avait une action presque exclusivement déshydratante alors que le même gel chauffé à haute température présentait un net accroissement d'activité déshydrogénante. Un phénomène semblable a été observé pour les alumines et l'oxyde de chrome et les auteurs en concluent que cette sélectivité est liée à leur texture poreuse.

L'objet de nos travaux a été la vérification de cette hypothèse sur des catalyseurs de texture bien définie : les gels de silice A, E, F, ApH 10,6 préparés par « la méthode au formol » dont la nomenclature correspond à celle adoptée dans les publications antérieures [4]. T est un gel commercial lavé à l'acide chlorhydrique jusqu'à élimination des impuretés. P est un gel préparé suivant la méthode préconisée par Planck [5].

Quelques caractéristiques de la texture de ces catalyseurs sont résumées dans les deux premières colonnes du tableau ci-joint. Tous ces gels ont une

---

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) *Catalyse en Chimie organique*, Paris, 1920.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 385 et 2175; 48, 1926, p. 1671; 49, 1927, p. 104.

(3) G. M. Schwab et E. Schwab Agallidis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1806; G. M. Schwab et W. Theophilides, *J. Amer. Chem. Soc*,. 50, 1946, p. 427.

(4) B. Imelik, S. Teichner, Y. Carteret, *J. Chimie phys.*, septembre-octobre 1951; Y. Carteret, *IVe Réunion de Chimie Physique*, Paris, juin 1954.

(5) *Catalysis*, 1, 1954.

distribution de la taille des pores de faible amplitude et le rayon des pores indiqué caractérise ainsi la grande majorité des cavités. Nous n'avons pas réussi à préparer de gels de porosité uniforme pour des pores de rayon supérieur à 120 Å; le gel E est déjà difficilement reproductible et fritte aux régimes de chauffage modérés.

			Décomposition de HCOOH					
			250° C.			300° C.		
Gel.	Surface (m^2/g).	Rayon moyen des pores (Å).	Volume de gaz produit par gramme de catalyseur.	Volume de gaz produit pour 100 m^2 de surface.	% CO^2.	Volume de gaz produit par gramme de catalyseur.	Volume de gaz produit pour 100 m^2 de surface.	% CO^2.
T(ClH)....	800	10	3,3	0,4	0,0	6,6	1,1	0,4
P..........	770	15	3,4	0,5	0,0	6,0	0,89	1,0
A	550	34	6,0	1,2	0,0	9,5	1,85	1,0
A(pH 10,6)..	180	76	4,7	2,6	0,4	8,3	4,6	1,8
E..........	73	115	6,06	8,3	0,0	13,01	17,82	1,0
F..........	57		8,0	14,1	1,0	11,3	20,0	7,6

Le dispositif expérimental est semblable à celui indiqué par Schwab ([3]); toutes les expériences ont eu lieu dans les mêmes conditions : faisant réagir 15 g de catalyseur préalablement déshydraté jusqu'à poids constant à 400° C et sous pression atmosphérique, avec de l'acide formique dont le débit est réglé à 0,5 cm^3/mn.

Un essai à blanc en l'absence de tout catalyseur a d'abord été effectué afin de déterminer la réactivité du tube de pyrex utilisé comme chambre de réaction. Les divers catalyseurs s'étant révélés beaucoup plus actifs pendant les premiers temps de la réaction, les résultats consignés dans le tableau ont été déterminés après stabilisation du régime.

On constate tout d'abord que les gels de silice sont en général déshydratants comme l'indiquait déjà Sabatier ([1]). Cependant tout gel de silice a une action déshydrogénante à partir d'une certaine température (généralement voisine de 300° C). La réaction de déshydratation est presque exclusive à 280° C et aux températures inférieures ; seul F montre à ces températures une activité déshydrogénante 3 à 4 fois plus élevée que celle des autres catalyseurs étudiés.

Pour le gel F, la production de CO_2 augmente rapidement avec la température : 7 à 8 % des gaz produits à 300° C; 15 % à 330° C; 18 % à 350° C.

Pour les autres catalyseurs, la quantité de CO_2 croît aussi avec la température, mais reste toujours 3 à 4 fois plus faible. On peut en conclure que le seul catalyseur montrant une certaine activité déshydrogénante ne comporte pas de pores de rayon inférieur à 500 Å environ et que la sélectivité de ces gels ne semble pas être fonction de la taille des pores quand le rayon de ceux-ci varie de 10 à 120 Å.

En étudiant l'activité des masses de contact par rapport à leur surface, on constate des variations très importantes d'un gel à l'autre; l'activité spécifique, définie par le volume de gaz produits par unité de surface, croît régulièrement avec la taille des pores. Cette observation permet de supposer : soit que la nature de gels microporeux diffère de celle d'une silice précipitée, soit que la surface des micropores n'est pas totalement accessible aux gaz réagissants.

Les gels microporeux sont beaucoup plus polymérisés que les gels macroporeux où la silice est précipitée : à titre d'exemple, le gel A contient 3 à 4 % d'eau de constitution alors que F en contient plus de 11 %. Les catalyseurs à petits pores contiennent donc beaucoup moins d'eau de constitution et l'on peut penser que le nombre d'oxhydriles par unité de surface est plus faible que pour la silice précipitée. D'autre part, l'utilisation de la surface des petits pores doit être limitée par les phénomènes de diffusion et l'encombrement de la molécule d'acide formique. Il n'est pas possible de préciser, sans données supplémentaires, le rôle de ces deux facteurs.

Nous avons déjà remarqué que dans nos conditions expérimentales tous les gels de silice produisent une certaine quantité de gaz carbonique à partir de 300° C. Il y a lieu de penser que pour les gels à très petits pores, une partie au moins de CO_2 provient de réactions secondaires telles que $2CO \rightarrow CO_2 + C$. En effet les catalyseurs microporeux qui ont travaillé plusieurs jours se colorent en gris foncé et même en noir, sans doute par dépôt de carbone, tandis que les gels à plus grands pores (ApH 10,6, E, F) restent parfaitement blancs. Toutefois, les expériences que nous avons exécutées avec le gel commercial (T) qui n'a pas été lavé à l'acide chlorhydrique, semblent indiquer l'importance des impuretés présentes en faible concentration dans le catalyseur. Ce gel produit alors 4 à 5 fois plus de CO_2 que le gel T lavé à l'acide.

En étudiant le vieillissement des catalyseurs, on constate une perte de surface à peu près proportionnelle à la baisse d'activité. T vieilli ne produit plus que 1,86 cm^3 de gaz par gramme de catalyseur au lieu de 3,65 et sa surface est passée de 800 m^2/g à 450 m^2/g. L'activité par unité de surface est approximativement la même : 0,41 et 0,45.

Signalons enfin qu'activité et surface d'un catalyseur vieilli peuvent être restituées par chauffage à 400° C sous pression atmosphérique.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la préparation d'aciers, par électrolyse sous arc de silicates, avec cathode de fer fondu.* Note (*) de MM. **Maurice Dodero** et **Roger Mayoud**, présentée par M. René Perrin.

Cette étude fait suite à celle de l'électrolyse ignée des silicates entre-

(*) Séance du 14 novembre 1955.

prise en 1937 par l'un de nous, sous la direction de L. Andrieux [1].

Dans ce nouveau travail, nous avons adopté un four à arc avec sole conductrice en fer et garnissage réfractaire siliceux ou alumineux interchangeable.

En alimentant l'arc en courant alternatif pour réaliser un chauffage sans effet d'électrolyse, on peut superposer facilement dans le même creuset une couche de 100 g de fer doux fondu et une couche de 200 g environ de silicate liquide. Le silicate, dont on peut faire varier la composition dans de larges limites en choisissant un creuset convenable, est obtenu par fusion d'un mélange de silice et d'oxydes ou de carbonates. A 1600° C l'addition de fluorure n'est généralement pas nécessaire pour l'obtention d'un bain électrolysable suffisamment fluide et de bonne conductibilité électrique.

La fusion terminée, l'arc est alimenté en courant continu pour électrolyser le silicate. Lorsque l'électrode de carbone est reliée au pôle positif, et la sole au pôle négatif, on voit apparaître sur la plage dessinée par l'arc sur la surface libre du laitier, des bulles gazeuses de formation anodique. Il s'agit vraisemblablement d'oxygène.

Simultanément, la surface de séparation du métal et du laitier est le siège de réactions cathodiques.

D'après nos études précédentes, on sait que les réactions cathodiques dans les silicates fondus sont susceptibles de donner, suivant la composition de ces derniers, du silicium, des siliciures ou des métaux purs.

Dans nos essais, les éléments qui peuvent ainsi prendre naissance à la cathode, soit par réaction primaire, soit par réaction secondaire, se dissolvent dans le fer fondu.

On est ainsi conduit à des alliages fer-silicium, fer-silicium-métal ou fer-métal, dont les teneurs en éléments d'addition sont beaucoup plus élevées que celles pouvant résulter des réactions chimiques classiques entre le métal et le laitier.

Il est à remarquer que, l'électrode n'étant pas en contact avec le bain, on évite toute réduction directe des oxydes qui y sont dissous et, en même temps, toute introduction de carbone dans l'alliage sous-jacent.

Dans tous nos essais, les teneurs en carbone des alliages obtenus sont restées extrêmement basses, du même ordre de grandeur que celle du fer extra-doux de départ, C % = 0,05.

Voici quelques résultats qui se situent dans les nuances des aciers spéciaux :

---

(1) M. Dodero, *Recherches sur l'électrolyse des silicates fondus. Thèse*, Allier, Grenoble, 1937.

Caractéristiques des essais :

Température : 1600 à 1650° C;

Tension : 45 à 70 V; intensité : 35 à 70 A;

Durée de l'opération d'électrolyse : 25 à 50 mn.

Nature du creuset. — Réfractaire : silice pour l'essai n° 1; alumine pour les autres essais.

Le poids d'alliage est de 100 à 200 g et il se présente sous forme d'un culot de bel aspect parfaitement homogène.

N° de l'essai.	Composition du bain (au départ).	Alliage obtenu.	Cr (%).	Mn (%).	Si (%).
1...	$(4SiO_2.1Na_2O)$: 100 %	Fe-Si	–	–	4,13
2...	$(4SiO_2.1Na_2O)$: 100 %	Fe-Si	–	–	1,3
3...	$(4SiO_2.1Na_2O)$: 80 %, (Cr_2O_3) : 20 %	Fe-Si-Cr	11,3	–	1,71
4...	$(1,64\,SiO_2.1Na_2O)$: 80 %, (Cr_2O_3) : 20 %	Fe-Cr	6,05	–	0,07
5...	$(4SiO_2.1Na_2O)$: 60 %, (MnO) : 40 %	Fe-Si-Mn	–	7,3	1,65
6...	$(1SiO_2.1Na_2O)$: 60 %, (MnO) : 40 %	Fe-Mn	–	10,6	0,12

Nous avons choisi comme exemples les alliages avec le chrome et le manganèse pour lesquels les réactions métal-laitier sont peu prononcées et qui nous ont permis de mettre en évidence le rôle fondamental de l'électrolyse. Par ailleurs, ces alliages sont difficiles à obtenir avec une faible teneur en carbone et en silicium. Le tableau montre que ces deux difficultés ont été surmontées d'une part, en ce qui concerne le carbone, par l'utilisation de l'arc et d'autre part, en ce qui concerne le silicium, par l'utilisation d'un réfractaire alumineux, susceptible de supporter des bains à indice d'acidité voisin de 1.

Dans une autre série d'essais, nous avons préparé des alliages avec le nickel, le tungstène et le vanadium à partir de leurs oxydes.

Un intérêt de cette méthode de préparation des alliages avec le fer est d'éviter la métallurgie préalable de l'élément d'addition.

MÉTALLOGRAPHIE. — *La règle de Pilling et Bedworth et les phénomènes d'attaque de l'uranium par l'oxygène, l'hydrogène et l'azote.* Note (*) de M. **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

La règle de Pilling et Bedworth ne permet pas de prévoir la forme des courbes de variation de la vitesse en fonction du temps d'attaque dans le cas de l'oxydation, de la nitruration et de l'hydruration de l'uranium. En effet, elle ne tient pas compte de la fissuration des couches formées, il n'y a donc aucun effet de protection.

On considère généralement que la règle de N. B. Pilling et R. E. Bedworth (1) permet de prévoir si une couche d'oxyde formée à la surface

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) *J. Inst. Metals*, 29, 1923, p. 529.

d'un métal peut donner un effet de protection. Pour cela, on calcule le rapport φ du volume de l'oxyde formé à celui de métal qui a été oxydé; si φ est supérieur à 1, la couche d'oxyde serait compacte, et l'on obtiendrait un effet de protection; au contraire, si φ est inférieur à 1, la couche obtenue serait poreuse et la vitesse d'attaque serait constante. Dans ce travail, nous montrons que la règle de Pilling et Bedworth n'est pas applicable dans le cas de l'attaque de l'uranium par l'oxygène, par l'azote et par l'hydrogène.

Nos essais ont été effectués sur des échantillons d'uranium de $25 \times 2 \times 2$ mm, dont l'état de surface a été précisé par la mesure du potentiel de dissolution électrochimique. Pour suivre la cinétique, nous avons utilisé la thermobalance de Chevenard, et également un appareil construit au laboratoire. Dans ce dernier, la vitesse de la réaction est déterminée par la quantité de gaz consommée par unité de surface et de temps. Elle est mesurée par la variation de pression à volume constant, au moyen d'un manomètre différentiel à phtalate de butyle.

Nous avons calculé la valeur du rapport φ et nous avons obtenu : de 1,96 à 2,6 pour l'oxydation, 1,9 pour l'hydruration et de 1,8 à 1,9 pour la nitruration. D'après la règle de Pilling et Bedworth, ces valeurs devraient correspondre à des courbes paraboliques. Or, on ne constate aucun effet de protection et les courbes obtenues pour la variation de poids en fonction du temps sont généralement linéaires. C'est par exemple le cas de l'oxydation au-dessus de 125° C, de la nitruration au-dessus de 350° C et de l'hydruration de 175 à 350° C.

Pour certains états de surface, nous avons observé des effets de protection, mais ceux-ci disparaissent après un temps relativement court de réaction. On peut citer par exemple l'oxydation aux températures inférieures à 350°, de l'uranium qui a été poli électrolytiquement ou oxydé anodiquement; il se forme alors de fines pellicules d'oxyde. Dans ce cas, les courbes de variation de poids en fonction du temps sont paraboliques au début de la réaction, et elles évoluent vers la forme linéaire. Ces courbes seront données dans une publication plus étendue.

L'examen micrographique des produits formés à la surface de l'uranium au cours des phénomènes d'oxydation, d'hydruration et de nitruration, montre que ceux-ci sont fissurés ou pulvérulents lorsque les courbes cinétiques sont linéaires.

Les couches d'oxyde, de nitrure et d'hydrure d'uranium sont soumises à des tensions internes qui provoquent leur désagrégation lorsque leur épaisseur dépasse une certaine valeur. L'influence de ce facteur expliquerait le désaccord que nous observons entre nos résultats et les règles de Pilling et Bedworth qui supposent la formation de pellicules parfaitement continues.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'étude des défauts de réseau de l'aluminium pur par mesure de la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide.* Note (*) de M. **Michel Wintenberger**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la température ambiante un aluminium à 99,9975 % écroui par traction ne se restaure que partiellement. Les défauts permanents sont les dislocations et les défauts transitoires sont les lacunes. On étudie le rôle important joué par les dislocations dans l'élimination des lacunes.

A la température d'ébullition de l'hydrogène (20,4° K sous 760 mm Hg) l'agitation thermique est suffisamment réduite pour que l'on puisse étudier avec précision l'influence des imperfections chimiques et physiques du réseau d'un métal sur la résistivité électrique.

C'est ainsi que si l'on prend des échantillons bien recuits, l'aluminium préparé par zone fondue (99,999 %) est dix fois plus conducteur à 20,4° K qu'un aluminium à 99,98 % [1].

Nous avons donc étudié l'évolution de défauts physiques à température ambiante en déterminant la résistivité de nos échantillons à 20,4° K : nous mesurons le rapport des résistances à 20,4° K et à la température ordinaire.

Si à température ambiante, on étire d'environ 10 % un fil d'aluminium à 99,9975 % soigneusement recuit, la résistivité mesurée immédiatement après la déformation est supérieure à celle correspondant à l'état recuit. L'excès de résistivité diminue très rapidement avec le temps à la température ordinaire mais ne s'élimine pas complètement (*fig.* 1).

Nous avons donc dans le métal étiré deux catégories de défauts dont les uns seulement peuvent s'éliminer à température ambiante.

Les propriétés mécaniques de l'aluminium à 99,9975 % ne se restaurent que très lentement à température ordinaire : les dislocations de son réseau déformé sont donc peu mobiles et nous leur attribuons l'excès permanent de résistivité.

Nous avons essayé d'identifier l'autre catégorie d'imperfections aux lacunes et interstitiels que les dislocations peuvent produire dans leur mouvement pendant la déformation plastique [2].

Dans ce but nous avons rapproché le phénomène précédent de la restauration des défauts ponctuels qui se trouvent dans le réseau à des tempé-

---

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) M. Caron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 686; M. Caron, *Thèse*, Paris, mai 1955.

(2) W.T. Read, *Dislocations in Crystals*, Mc Graw Hill, New-York, p. 69.

ratures voisines du point de fusion du métal et que l'on peut conserver par trempe à température ordinaire ([3]).

Dans les métaux cubiques compacts les défauts ponctuels sont surtout constitués de lacunes qui ont une énergie de formation moins élevée que celle des atomes interstitiels ([4]).

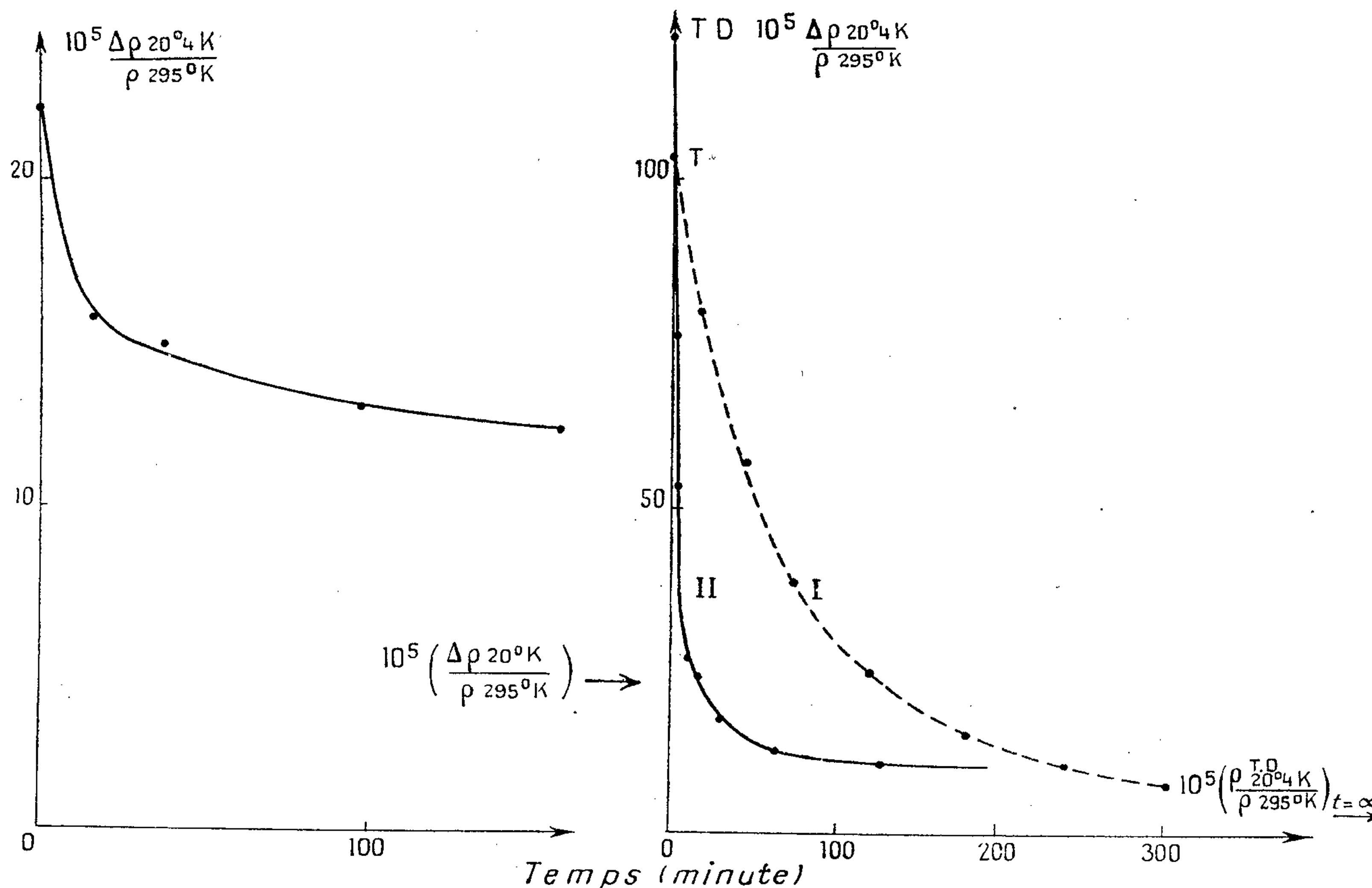


Fig. 1.   Fig. 2.

Fig. 1. — Restauration à température ambiante de la résistivité de l'aluminium à 99,9975 % étiré de 10 %, après un recuit de 24 h à 500° C suivi d'un refroidissement lent.

Fig. 2.

Courbe I : Restauration à température ambiante de la résistivité de l'aluminium à 99,9975 % trempé à l'air (T) après un recuit de 24 h à 500° C.

Courbe II : Restauration à température ambiante de la résistivité de l'aluminium à 99,9975 % trempé à l'air puis étiré de 10 % (T.D.) après un recuit de 24 h à 500° C.

Nous avons refroidi rapidement à l'air des fils d'aluminium à 99,9975 % après un recuit de plusieurs heures à 500° C. Les trempes n'ont pas été trop brutales pour ne pas introduire des déformations importantes dans le réseau cristallin : malgré une restauration possible des défauts pendant le refroidissement la résistivité à 20,4° K mesurée immédiatement après la trempe est environ le double de celle de l'état recuit.

L'excès de résistivité, qui est initialement cinq fois plus important que

([3]) J. W. KAUFFMAN et J. S. KOEHLER, *Phys. Rev.*, **97**, n° 2, 1955, p. 555.

([4]) H. B. HUNTINGTON et SEITZ, *Phys. Rev.*, **61**, 1942, p. 315 et 325.

celui obtenu par un allongement de 10 %, disparaît complètement (à ± 2 % près) en quelques heures à température ordinaire (*fig.* 2 I).

Nous ne pensons donc pas que la trempe ait introduit de dislocations supplémentaires.

La restauration de la résistivité est rapide mais pas assez cependant pour être comparée à celle du métal recuit puis déformé.

Mais, si immédiatement après la trempe le fil est étiré d'environ 10 %, la restauration est alors beaucoup plus rapide que celle que l'on observe quand le fil est trempé mais non déformé. Dans cette expérience la déformation augmente initialement la résistivité de T en D sur la figure 2 II. D'autre part dans ce cas, la restauration n'est pas totale et l'excès rémanent de résistivité est comparable à celui qui est obtenu en étirant un fil recuit non trempé.

La déformation plastique qui augmente le nombre de dislocations accélère l'élimination des lacunes. Celles-ci disparaissent donc bien par recombinaison avec les dislocations ([5]).

D'autre part, comme à résistivité égale les courbes des figures 1 et 2 II indiquent une vitesse de restauration comparable, nous pouvons penser que les défauts qui disparaissent à température ambiante sont les mêmes après trempe ou après déformation plastique.

Nous préciserons ces résultats par des expériences à d'autres températures de restauration et nous étudions également l'influence des impuretés.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Pressions de vapeur des solutions associées. Systèmes formés par quelques phénols avec le tétrachlorure de carbone.* Note de MM. **Henry Brusset** et **David Bono**, présentée par M. Paul Pascal.

Les pressions de vapeur totales de quelques systèmes binaires contenant des substances associées, les phénols, et un solvant neutre, le tétrachlorure de carbone, ont été mesurées à 20°C. Les coefficients d'activité thermodynamique de chaque constituant ont été ainsi déterminés.

Nous avons mesuré les pressions de vapeur saturante des systèmes binaires formés par le tétrachlorure de carbone avec le phénol, l'orthocrésol, le métacrésol et le paracrésol. L'appareil utilisé est basé sur le principe de la méthode statique et permet de déterminer les pressions de vapeur totales avec une précision de 3 à 5/10e de millimètre de mercure en valeur absolue.

Les substances, soigneusement purifiées, sont dégazées sous vide puis placées en ampoules scellées et tarées, permettant de réaliser des mélanges de composition connue. Les ampoules contenant le constituant non volatil sont placées

---

([5]) F. Seitz, *Imperfections in nearly perfect crystals*, Wiley, New-York, p. 71.

au voisinage immédiat du tensimètre, et l'on réduit ainsi le volume mort. Le manomètre est porté au thermostat et les lectures sont faites avec un cathétomètre au centième de millimètre. Les mesures sont toutes faites à 20°C ± 0,01°C.

Quand la mesure de la pression est faite, on brise le manomètre et l'on procède à l'analyse de la phase liquide par la réfractométrie. On trouve que la précision des compositions réalisées est de l'ordre de 3 à 5/1000e en valeur absolue.

Voici quelques constantes physicochimiques des corps employés :

Tétrachlorure de carbone : température d'ébullition sous 760 mm, É 76,72° C. Littérature, 76,7 à 76,75 (1).

Densité par rapport à l'eau à 25° C : 1,5845. Littérature, 1,58445 à 1,58458 (1).

Phénol : température d'ébullition sous 760 mm, É 182° C. Littérature, 182 à 182,2° C (1).

Orthocrésol : température d'ébullition sous 760 mm, É 191° C. Littérature, 190,95 à 191,1° C (1).

Métacrésol : température d'ébullition sous 760 mm, É 202,3° C. Littérature, 202,2 à 202,32° C (1).

Paracrésol : température d'ébullition sous 760 mm, É 202,2° C. Littérature, 201,7 à 202,32° C (1).

Les résultats obtenus permettent de calculer le coefficient d'activité f_B du constituant volatil, le tétrachlorure de carbone, en assimilant sa pression partielle à la pression totale du mélange. Le coefficient d'activité f_A du phénol a été calculé dans tous les cas par intégration graphique de la relation de Duhem-Margules, prise pour des accroissements finis :

$$\Delta \log f_A = -\frac{x_B}{x_A} \Delta \log f_B.$$

Les coefficients d'activité ont été pris en système de référence dissymétrique tel que $f_A = 1$ pour $x_A = 0$ et $f_B = 1$ pour $x_B = 1$. Pour une certaine composition, la phase solide apparaît dans la plupart des systèmes envisagés.

Dans les tableaux des résultats, A désigne un phénol, B le tétrachlorure de carbone, x la fraction molaire, P la pression totale en millimètres de mercure, f le coefficient d'activité. Le rapport f_A/f_B a été aussi calculé dans le même système de référence dissymétrique.

Seule une étude partielle du mélange phénol-tétrachlorure de carbone avait été faite à 15°C (2).

---

(1) J. Timmermans, *Table des constantes physicochimiques*, Elsevier Pu. Co. New-York, 1950, p. 224, 450 et 462.

(2) Weissemberger, Schuster et Schuler, *Mon. für Chemie*, 45, 1924, p. 425.

(A) Phénol-Tétrachlorure de carbone (B). Isotherme 20°C.

x_A.	P.	f_B.	f_A.	$\frac{f_A}{f_B}$.
0,000	91,0	1,000	1,000	1,000
0,025	90,5	1,020	0,462	0,453
0,050	89,9	1,039	0,325	0,313
0,100	88,7	1,083	0,224	0,206
0,150	87,6	1,132	0,174	0,153
0,200	86,3	1,185	0,145	0,120
0,250	85,4	1,251	0,123	0,098
0,300	84,4	1,323	0,108	0,081
0,350	83,0	1,404	0,097	0,069
0,400	80,8	1,480	0,089	0,060

(A) Orthocrésol-Tétrachlorure de carbone (B). Isotherme 20°C.

0,000	91,0	1,000	1,000	1,000
0,050	88,7	1,025	0,62	0,61
0,100	87,4	1,067	0,43	0,40
0,150	85,6	1,106	0,35	0,32
0,200	83,9	1,151	0,30	0,26
0,250	81,5	1,194	0,27	0,23
0,300	79,1	1,241	0,24	0,20
0,350	77,0	1,301	0,22	0,17
0,400	74,3	1,360	0,20	0,15

(A) Métacrésol-Tétrachlorure de carbone (B). Isotherme 20°C.

0,000	91,0	1,000	1,000	1,000
0,113	86,7	1,074	0,180	0,166
0,176	84,1	1,121	0,155	0,138
0,316	81,9	1,315	0,109	0,082
0,468	74,3	1,534	0,091	0,059
0,590	69,8	1,870	0,080	0,042
0,679	57,1	1,954	0,078	0,040
0,782	48,7	2,455	0,073	0,030

(A) Paracrésol-Tétrachlorure de carbone (B). Isotherme 20°C.

0,000	91,0	1,000	1,000	1,000
0,122	86,0	1,076	0,224	0,209
0,168	84.3	1,114	0,191	0,171
0,281	81,7	1,248	0,142	0,113
0,439	72,0	1,410	0,122	0,086

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Méthode de détermination rapide des coordonnées du point azéotropique.* Note de M. **Louis Kaiser**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous montrons que l'expression de la volatilité relative est susceptible, après une légère transformation, de donner une détermination de la température et de la composition azéotropique.

Il est courant, en distillation, de ne faire usage de la notion de la volatilité relative que pour des valeurs différentes de l'unité. Proposons-nous de considérer cette fonction lorsqu'elle est égale à 1.

Nous appellerons :

x la fraction molaire du constituant le plus volatil dans la phase liquide;
y la fraction molaire du même constituant dans la phase vapeur;
θ la température d'équilibre.

Considérons l'expression de la volatilité relative

$$\alpha = \frac{1-x}{x} \frac{y}{1-y} \tag{1}$$

qui prend la valeur 1 au point azéotropique.

Soit une fonction

$$\varphi = \alpha - 1 = \frac{y-x}{x(1-y)}.$$

Cette fonction présente les propriétés suivantes :

1° Elle s'annule au point azéotropique.

2° Elle est positive avant le point azéotropique et négative après (ou inversement).

Au point de vue pratique, si l'on a, pour deux compositions, différentes, $\varphi > 0$ et $\varphi < 0$, on est certain d'être en présence d'un azéotrope (propriété n° 2), si φ est toujours de même signe, le système est zéotropique. Pour déterminer rapidement le point azéotropique il suffit (propriété n° 1) de résoudre l'équation

$$\varphi = 0. \tag{2}$$

A cet effet, nous représenterons les fonctions ψ et τ qui sont les expressions de la fonction φ respectivement explicitée par rapport à x et à θ. Nous sommes conduit à résoudre graphiquement le système d'équations

$$\psi = 0 \quad \text{et} \quad \tau = 0. \tag{3}$$

Dressons le tableau donnant les valeurs respectives de θ, x, y et φ pour différents états du système. Des valeurs de x et φ d'une part, et de θ et φ d'autre part, on déduit ψ et τ que l'on représente graphiquement. Ces courbes coupent respectivement l'axe des x et l'axe des θ pour des valeurs qui sont les solutions du système d'équations ([3]). Trois ou quatre points expérimentaux suffisent pour donner le résultat.

La comparaison de cette méthode à celle des isobares d'ébullition et de rosée et à la représentation de $y = f(x)$ conduit au tableau suivant.

Les résultats sont assez concordants. Observons que nous n'avons utilisé que trois points avec la méthode proposée. Ces points ne sont pas nécessairement voisins des coordonnées azéotropiques.

Système.		Méthode des isobares.	Méthode proposée.	Méthode $y=f(x)$.
Acétone-tétrachlorure de carbone ($P=760$ mm Hg)	x (acétone)	0,96	0,9550	0,9525
	θ (°C)	56,1	55,9	Non donné par la méthode
Pyridine-eau ($P=760$ mm Hg)	x (eau)	Large méplat	0,7925	0,7910
	θ (°C)	92,8	92,57	Non donné par la méthode

La méthode, en dehors de sa rapidité, s'est révélée particulièrement intéressante pour préciser le point azéotropique du système pyridine-eau dont les isobares présentent un net méplat. On est obligé de tracer la courbe $y=f(x)$, pour parvenir à une valeur satisfaisante de la composition.

La représentation des isobares tout en nécessitant un nombre important de points expérimentaux, présente souvent une incertitude large sur les compositions. La méthode $y=f(x)$ a l'inconvénient de ne pas donner la température azéotropique.

La méthode proposée est complète et rapide, sans cesser d'être aussi précise que les deux autres procédés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des bromures basiques de magnésium à 25°*. Note (*) de Mme **Léone Walter Lévy** et Mlle **Yolande Bianco**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action de la magnésie sur les solutions de bromure de magnésium a été étudiée systématiquement à 25°, en fonction de la concentration des réactifs et du temps : les phases solides étant séparées par filtration et lavage à l'alcool absolu d'après les modes opératoires déjà indiqués [1].

Cette étude a permis d'isoler, en outre de la magnésie, deux bromures basiques dont les diagrammes de rayons X révélaient l'isomorphisme avec les chlorures $Cl_2Mg, 5\,Mg(OH)_2, 8\,H_2O$ et $Cl_2Mg, 3\,Mg(OH)_2, 8\,H_2O$ [2]. Toutefois les rapports analytiques [3] correspondant aux paliers de diagrammes fixes étaient en désaccord avec les formules prévues par les relations d'isomorphisme. Les écarts ont pu être attribués au fait que ces composés n'ont pas, vis-à-vis de l'alcool absolu la stabilité des chlorures.

Il a donc paru nécessaire d'appliquer la méthode des restes. Les solutions

(*) Séance du 14 décembre 1955.

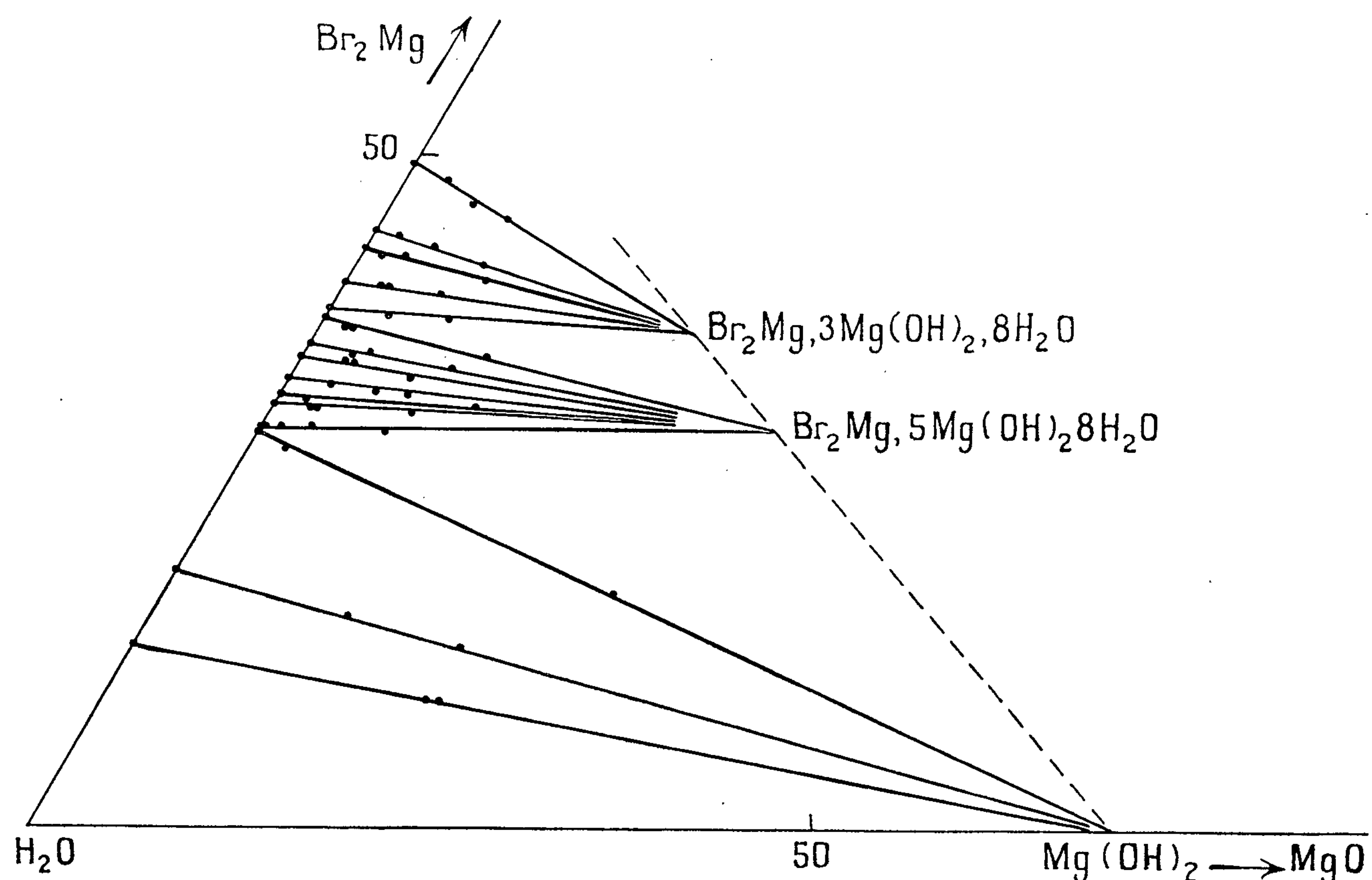
[1] *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 513 et 1108; **234**, 1952, p. 1779.

[2] *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1077 et 1232.

[3] Leurs valeurs moyennes relatives à une vingtaine d'essais ont été les suivantes :

$$\frac{Br_2}{Mg}=0,129 \text{ et } 0,228, \qquad \frac{H_2O}{Mg}=2,03 \text{ et } 2,54.$$

de bromure de concentration variable saturées de magnésie MgO à l'ébullition ont été immédiatement filtrées, puis maintenues à 25° pendant 10 jours. Les zones de formation des sels purs sont représentées dans le diagramme triangulaire figuré ci-dessous.



Les rapports stœchiométriques aux points de rencontre des droites concourantes sont les suivants

$$\frac{Br_2}{Mg} = 0{,}00, \quad 0{,}166, \quad 0{,}250 \qquad \text{et} \qquad \frac{H_2O}{Mg} = 1{,}00, \quad 2{,}16 \quad 2{,}75,$$

ce qui correspond exactement aux formules : $Mg(OH)_2$, Br_2Mg, $5Mg(OH)_2$, $8H_2O$ et Br_2Mg, $3Mg(OH)_2$, $8H_2O$ (4).

La magnésie se forme dans les solutions diluées jusqu'à la concentration de 1,6 mol pour 1 000 g, le sel à $5Mg(OH)_2$ de 1,6 à 2,06 mol pour 1 000 g et le sel à $3Mg(OH)_2$ de 2,13 à 2,7 mol pour 1 000 g (cette dernière concentration est voisine de celle de la solution saturée en bromure.)

Ces zones de formation évoluent en fonction du temps, car le composé Br_2Mg, $5Mg(OH)_2$, $8H_2O$ est à l'état de faux équilibre. Au bout d'un mois pour les concentrations les plus élevées (2 mol pour 1 000 g environ),

---

(4) Ce bromure a été signalé par Tassilly qui lui attribue la formule Br_2Mg, $3Mg(OH)_2$, $9H_2O$ (*Comptes rendus*, **125**, 1897, p. 606), retrouvé avec un degré d'hydratation à $8H_2O$ (*Acta cryst.*, **6**, 1953, p. 40).

il commence à se transformer en Br_2Mg, $3\,Mg(OH)_2$, $8\,H_2O$. Toutefois il reste stable pendant un an aux concentrations les plus faibles (1,6 mol par 1000 g) [5].

La solubilité des bromures basiques toujours faible, ne peut être évaluée avec précision, la teneur en MgO est de l'ordre de 0,005 mol pour 1000 g de solution.

Seul le bromure à $3\,Mg(OH)_2$ peut être isolé par filtration et lavage rapide à l'alcool absolu [6]. Les sels à 5 et $3\,Mg(OH)_2$ se décomposent par lavage prolongé jusqu'à élimination contrôlée au nitrate d'argent du bromure dans les filtrats. Les résidus séchés à l'air présentent des rapports Br_2/Mg respectivement égaux à $0,127 \pm 0,003$ (moyenne de 10 essais) et $0,187 \pm 0,003$ (moyenne de 15 essais) et des rapports $H_2O/Mg = 2,09 \pm 0,04$ et $2,2 \pm 0,2$ [7]. Les courbes de pesées à 25, 50 et 75° montrent que le degré d'hydratation du deuxième composé se fixe à $2,30 \pm 0,01$. Les formules des sels obtenus par action de l'alcool seraient donc Br_2Mg, $7\,Mg(OH)_2$, $10\,H_2O$ et $3\,Br_2Mg$, $13\,Mg(OH)_2$, $24\,H_2O$.

Le premier composé conserve le diagramme du sel à $5\,Mg(OH)_2$, le second donne un spectre nouveau.

Les distances réticulaires et les intensités relatives correspondant aux trois rœntgenogrammes caractéristiques sont les suivantes :

Br_2Mg, $5\,Mg(OH)_2$, $8\,H_2O$. — f 9,33; F 8,46; ff 7,78; FF 4,29; fff 4,02; m 3,87; fff 3,63; f 3,17; fff 3,07; m 2,95; f 2,82; m 2,66; fff 2,47; m 2,43; ff 2,39; ff 2,33; fff 2,20; fff 2,09; fff 2,02; f 2,00; fff 1,94; fff 1,78; f 1,57; ff 1,54.

Br_2Mg, $3\,Mg(OH)_2$, $8\,H_2O$. — f 8,49; m 7,22; fff 6,12; f 5,61; fff 5,15; f 4,98; f 4,28; F 4,22; FF 3,98; m 3,58; f 3,47; f 3,37; f 3,31; m 3,09; f 2,98; ff 2,92; f 2,89; f 2,88; F 2,80; ff 2,75; ff 2,65; m 2,61; m 2,56; F 2,51; fff 2,47; f 2,42; f 2,39; f 2,27; ff 2,18; m 2,13; fff 2,10; ff 2,06; f 2,03; fff 2,02; m 1,98; m 1,92; ff 1,88; f 1,84; ff 1,78; fff 1,77; ff 1,73; ff 1,70; f 1,67; f 1,65; f 1,64; fff 1,61; m 1,56; ff 1,53; m 1,51; fff 1,48; fff 1,47; fff 1,43; ff 1,40; fff 1,38; ff 1,35; fff 1,33.

$3\,Br_2Mg$, $13\,Mg(OH)_2$, $24\,H_2O$. — f 7,07; m 6,23; FF 4,14; f 4,00; f 3,78; m 3,63; f 3,52; ff 3,37; ff 3,30; ff 3,18; ff 3,05; f 2,89; m 2,73; m 2,63;

(5) Nous avons observé que le chlorure Cl_2Mg, $5\,Mg(OH)_2$, $8\,H_2O$ susceptible lui aussi de se transformer et même plus rapidement en sel à $3\,Mg(OH)_2$ présente également un domaine de stabilité pour les concentrations les plus faibles (1,65 à 2,0 mol pour 1000 g).

(6) L'alcool à 90° transforme les deux sels en $Mg(OH)_2$.

(7) L'action de l'alcool absolu sur le sel à $3\,Mg(OH)_2$ a été étudié systématiquement en faisant varier la durée de contact et les proportions relatives d'alcool et du sel obtenu par lavage rapide. Elle conduit aux mêmes résultats. La moyenne de 13 essais donne des rapports

$$\frac{Br_2}{Mg} = 0,187 \pm 0,002 \quad \text{et} \quad \frac{H_2O}{Mg} = 2,2 \pm 0,2.$$

fff 2,56; fff 2,49; FF 2,43; fff 2,34; f 2,25; fff 2,07; fff 1,99; F 1,95; ff 1,89; fff 1,85; fff 1,74; fff 1,71; fff 1,68; m 1,57; fff 1,55; f 1,52.

Nous avons donc pu établir à l'aide de la méthode des restes les formules des bromures Br_2Mg, $5Mg(OH)_2$, $8H_2O$ et Br_2Mg, $3Mg(OH)_2$, $8H_2O$ correspondantes à celles des chlorures isomorphes. Deux sels basiques de composition chimique différente peuvent se former par action de l'alcool absolu sur les bromures à 5 et $3Mg(OH)_2$, l'un d'entre eux présente un diagramme caractéristique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium.* Note de M. **Michel Billy**, présentée par M. Paul Pascal.

La silicidiimide $Si(NH)_2$ qui a été isolée à l'état pur paraît être le seul terme stable de la réaction entre le tétrachlorure de silicium et l'ammoniac. Même aux basses températures, il n'a pas été possible de mettre en évidence d'autres composés plus riches en azote.

Le produit de la réaction de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium, longtemps assimilé à un composé d'addition $SiCl_4$, 6 NH_3, est actuellement considéré comme le mélange d'une molécule de silicidiimide $Si(NH)_2$ et de quatre molécules de chlorure d'ammonium, mais on ne trouve dans les mémoires ni données numériques, ni résultats d'analyses permettant d'établir avec certitude l'équation de la réaction :



$$SiCl_4 + 6NH_3 \rightarrow Si(NH)_2 + 4NH_4Cl.$$

D'autre part, la formation de composés intermédiaires. silicitétramide $Si(NH_2)_4$ et siliciimidodiamide $Si(NH)(NH_2)_2$ qui seraient stables seulement au-dessous de 0° et qui correspondraient à l'absorption de 8 ou 7 molécules d'ammoniac, a été imaginée pour expliquer la réaction, sans que de tels produits aient été isolés ou simplement mis en évidence de façon rigoureuse. Nous avons cherché à apporter quelques précisions sur cette question.

La méthode utilisée dans le présent travail a consisté principalement à introduire, dans une enceinte jaugée et vide, des quantités connues de tétrachlorure de silicium et d'ammoniac jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus absorbé, puis à déduire l'ammoniac retenu en mesurant et analysant le volume gazeux retiré après établissement de l'équilibre.

1° Le résultat de la réaction correspond à l'absorption de six molécules d'ammoniac par molécule de chlorure de silicium.

A la température ordinaire la réaction qui paraît lente se fait à peu près uniquement entre l'ammoniac et la vapeur de tétrachlorure à cause de la grande volatilité de ce dernier; le produit formé se dépose dans tout l'appareil. Des quantités de tétrachlorure égales à 1,383 et $4,623.10^{-3}$ moles ont absorbé

respectivement 8,08 et 28,22.10^{-3} moles d'ammoniac, soit 5,84 et 6,10 moles pour une de chlorure.

L'opération est plus aisée aux températures où l'ammoniac est liquide. La réaction est alors très rapide et accompagnée d'un gros dégagement de chaleur; les produits formés, localisés dans le vase à réaction, peuvent être facilement recueillis pour leur étude. Après retour à la température ambiante le nombre de molécules d'ammoniac absorbé est encore de six pour une de tétrachlorure :

$SiCl_4$ millimol......	1,676	3,328	19,791	12,588	34,696
$\frac{NH_3}{SiCl_4}$..............	6,00	6,20	6,17	5,96	6,01

Pour essayer de retrouver la possibilité d'existence de composés plus riches en azote, mais stables seulement aux basses températures, nous avons repris des expériences déjà anciennes : réaction à — 79°, puis élimination de l'excès d'ammoniac et décomposition sous vide à — 50°, — 35° et — 25° des ammoniacates du chlorure d'ammonium, toutes ces opérations ayant été faites sans retour à la température ambiante; mais, en aucun cas nous n'avons pu entrevoir l'absorption de plus de six molécules d'ammoniac par molécule de chlorure de silicium.

2° Le produit est le mélange d'une molécule de silicidiimide et de quatre molécules de chlorure d'ammonium.

Nous les avons séparés sous vide dans l'appareil même de leur formation par des extractions successives avec l'ammoniac liquide dans lequel le chlorure d'ammonium est seul soluble et jusqu'à ce que les fractions extraites ne contiennent plus d'ion chlorure, ce qui nécessite de nombreux lavages. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

a. Le produit extrait est uniquement du chlorure d'ammonium comme l'ont montré l'analyse et les diagrammes de rayons X.

b. Tout le chlore du chlorure de silicium introduit se retrouve sous forme de chlorure d'ammonium. Il n'y a donc pas d'halogène fixé sur l'imide.

c. le résidu de l'extraction correspond bien à la silicidiimide $Si(NH)_2$ comme le montre le résultat des analyses faites sur six préparations différentes :

Trouvé % : N, 48,02; Si, 48,67. Calculé % : N, 48,20; Si, 48,33.

La silicidiimide que nous avons ainsi isolée est une poudre blanche, très fine, amorphe aux rayons X, sans tension de vapeur, stable sous vide jusqu'à plus de 600° et extrêmement sensible à l'action de la moindre humidité : 20 à 25 % de l'imide sont hydrolysés en quelques minutes de séjour à l'air avec départ d'ammoniac et formation de silice, il ne se forme pas d'autre produit. La facilité de cette hydrolyse a imposé d'effectuer toutes les opérations d'isolement en absence totale d'air; elle explique aussi les valeurs un peu plus faibles trouvées pour l'azote et corrélativement un peu plus fortes que les valeurs théoriques pour la silice, l'imide perdant un peu d'ammoniac au cours de la pesée malgré toutes les précautions prises.

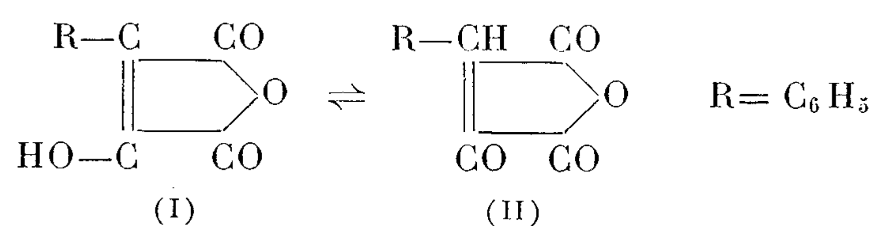
En résumé, la silicidiimide semble bien être le seul terme *stable* de la réaction entre l'ammoniac et le tétrachlorure de silicium, même aux basses températures. Nous nous proposons de faire connaître les raisons des divergences existant entre les résultats des travaux antérieurs sur l'existence de combinaisons plus riches en azote.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques anhydrides alcoyloxalacétiques.*

Note de M. **Jean Schreiber**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide sulfurique concentré réalise la transformation des esters ethyliques des acides alcoyloxalacétiques, en anhydrides correspondants. Ces dérivés se dégradent facilement par action de l'ammoniaque en amides α-cétoniques, par ailleurs difficilement accessibles.

En 1914, J. Bougault (1) faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur le nitrile phénylpyruvique α-cyané, obtenait l'anhydride phénylhydroxymaléique (I), forme énolique de l'anhydride phényloxalacétique (II).



Ce composé a été étudié d'abord par l'auteur, puis par Mlle Blanche Leroy (2).

Nous-même avons isolé en 1944 l'anhydride méthyloxalacétique (3) en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur l'ester diéthylique de l'acide méthyloxalacétique. Dans ce cas, l'anhydride précipite et s'isole du milieu réactionnel par simple filtration ; il permet par hydrolyse et décarboxylation la préparation aisée de l'acide méthylpyruvique.

Nous avions tenté de généraliser la préparation de ces anhydrides oxalacétiques comme intermédiaires dans l'obtention des acides α-cétoniques purs ; mais comme nous l'avions indiqué dans notre thèse, les anhydrides éthyl et isopropyloxalacétiques cristallisent moins bien et les rendements restent faibles (4).

En 1947 Schinz et Hinder (5) signalent avoir obtenu l'anhydride *n* amyloxalacétique $R{=}C_5H_{11}$ par hydrolyse de l'ester diéthylique correspondant à l'aide de CO_3K_2.

Ayant eu récemment l'occasion de préparer les esters oxalacétiques dont

---

(1) *J. de Pharm. et de Chimie*, 7e série, **10**, 1914, p. 302.

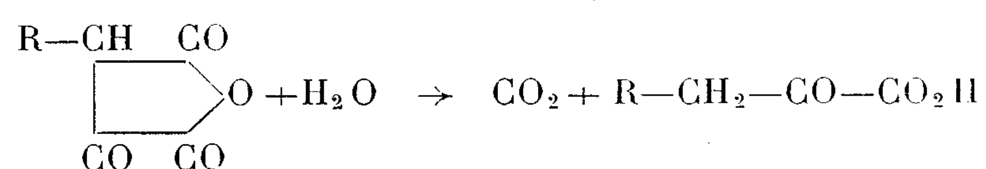
(2) *Thèse Université*, Faculté de Pharmacie de Paris, n° **10**, 1932.

(3) *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 464.

(4) *Thèse Sciences*, Paris. série A. n° **2154**, 1946, n° **3025**.

(5) *Helv. Chem. Acta*, **30**, 1947, p. 1357.

$R{=}C_4H_9$; C_6H_{13}; C_8H_{17}; $C_{10}H_{21}$; $C_{14}H_{29}$; $C_{16}H_{33}$ ([6]), nous avons soumis ces esters à l'action de deux volumes d'acide sulfurique concentré et froid pendant 24 h. L'anhydride oxalacétique correspondant se sépare en belles paillettes blanches et le précipité obtenu, encore faible pour $R{=}C_4H_9$ devient pour les homologues supérieurs si abondant qu'il y a prise en masse, ce qui rend la simple séparation sur verre fritté presque impossible. Il vaut alors mieux dissoudre l'anhydride par agitation avec du benzène bouillant et séparer la couche benzénique par décantation. On reprend cet épuisement plusieurs fois si nécessaire. Par refroidissement des solutions benzéniques les anhydidres précipitent et on les sépare par filtration. Les composés obtenus sont purifiés par recristallisation dans du benzène. Ils sont blancs, très solubles dans l'alcool et l'éther; peu solubles dans le benzène et encore moins dans l'éther de pétrole. Leur solubilité dans l'eau froide diminue rapidement quand le poids moléculaire augmente. Tous donnent avec le perchlorure de fer en solution alcoolique une coloration rouge. Ils présentent une réaction acide et sont titrables par retour en fonctionnant comme diacides. On peut ainsi déterminer leur poids moléculaire. Les solutions de titration réacidifiées ne régénèrent plus l'anhydride mais l'acide α cétonique résultant de leur hydratation avec perte de CO_2.



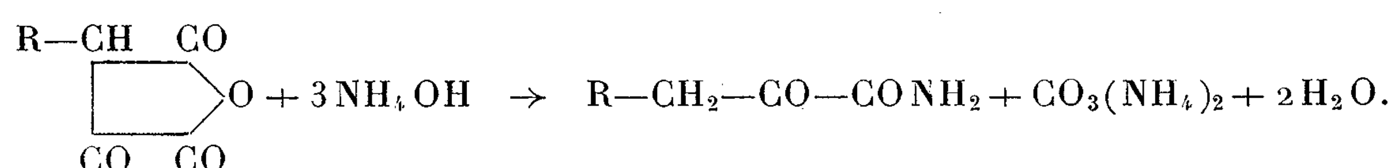
Cette réaction se passe d'ailleurs spontanément dans l'eau et la dégradation en acide α cétonique est complète en moins de 24 h; elle rend ces anhydrides peu stables à l'air humide et permet d'accéder aux acides α cétoniques correspondants. Nous présentons dans le tableau A les anhydrides isolés avec leurs points de fusion et la vérification acidimétrique de leurs poids moléculaires.

Les amides des acides α cétoniques aliphatiques $R—CH_2—CO—CO_2H$, sont peu connus et nous n'avons trouvé mentionnés dans la littérature que ceux dont $R \leq C_3H_7$; tous obtenus par hydrolyse des nitriles correspondants.

	A. Anhydrides oxalacétiques.			B. Amides α-cétoniques.		
R.	F(°C).	P. M. trouvé.	P. M. calculé.	F(°C).	N % trouvé.	N % calculé.
C_4H_9	88-89	168	170	109	9,76	9,80
C_6H_{13}	90	195	198	111	8,11	8,20
C_8H_{17}	91	225	226	114	7,06	7,03
$C_{10}H_{21}$	92	257	254	116	6,08	6,17
$C_{14}H_{29}$	94	307	310	118	5,06	4,95
$C_{16}H_{33}$	95	335	338	119	4,39	4,50

([6]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2536.

Or le passage des anhydrides oxalacétiques aux amides α cétoniques est particulièrement facile comme l'a déjà montré Blanche Leroy ([2]). La réaction mise en jeu est comparable à celle qui permet d'obtenir les amides aliphatiques à partir de leurs anhydrides.



$$R{-}CH_2{-}CO{-}CONH_2 + CO_3(NH_4)_2 + 2H_2O.$$

Effectuée en solution aqueuse la transformation est pratiquement quantitative. Dans l'éther anhydre et avec l'ammoniaque sec et gazeux, il y a d'abord précipitation d'un produit d'addition molécule à molécule; ce produit se transforme spontanément à l'air humide en amide α cétonique.

Ayant mis en œuvre l'un et l'autre procédé nous avons abouti aux mêmes produits que nous avons purifiés par recristallisation dans du benzène bouillant.

Les amides sont blancs, peu solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool froid. Ils se transforment facilement en acides α-cétoniques par hydrolyse acide ou alcaline.

Nous avons indiqué dans le tableau B, leurs points de fusion ainsi que la vérification de leur teneur en azote.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de composés linéaires acétyléniques αω dihalogénés et de quelques acides en dérivant.* Note (*) de MM. **Israël Marszak** et **Jean-Pierre Guermont**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent plusieurs voies par lesquelles ils ont obtenu des composés linéaires αω dihalogénés de 7 à 24 carbones, contenant une ou deux triples liaisons en diverses positions de la chaîne. A partir de ces dihalogénures, quelques diacides acétyléniques ont été obtenus. La synthèse d'un hydroxyacide acétylénique est également mentionnée.

Les composés αω dihalogénés contenant une ou plusieurs fonctions acétyléniques dans leur chaîne ont été très peu étudiés jusqu'à présent. Pourtant, de tels composés doivent présenter un intérêt considérable comme produits intermédiaires pour la synthèse de longues chaînes à fonctions multiples.

Dans un travail qui a fait l'objet d'un pli cacheté déposé à la Société Chimique de France le 28 mars 1954, et dont nous venons de demander l'ouverture ([1]), nous avions déjà indiqué deux voies relativement simples, qui

(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) Marszak et Guermont, Pli cacheté n° 1188 déposé à la Société Chimique de France le 28 mars 1954 (sous presse).

nous ont permis d'obtenir des composés mono-et diacétyléniques avec un atome d'halogène à chaque extrémité de la chaîne.

Nous avions mis à profit la différence entre le comportement, envers les acétylures sodés dans l'ammoniac liquide, d'un atome de chlore et d'un atome de brome fixés sur un groupement polyméthylénique. Henne et Greenlee ([2]) ont déjà constaté qu'un chloro-bromure polyméthylénique $Cl(CH_2)_nBr$, dans ces conditions agit seulement par son atome de brome. Avec le dérivé sodé d'un hydrocarbure acétylénique vrai $RC{\equiv}CNa$, Ahmad et Strong ([3]) ont obtenu, de façon analogue, un acétylénique bisubstitué ω chloré $RC{\equiv}C(CH_2)_nCl$. Nous avons pu montrer que la même réaction est réalisable en partant d'acétyléniques vrais contenant un chlore à bout de la chaîne, $Cl(CH_2)_nC{\equiv}CH$, composés qui comme l'ont déjà indiqué Newman et Wotiz ([4]) se laissent transformer en dérivés sodés, $Cl(CH_2)_nC{\equiv}CNa$.

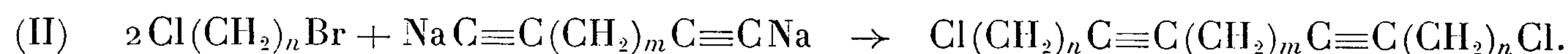
Ainsi, nous avions obtenu les composés αω chlorés attendus suivant la réaction



(I) $Cl(CH_2)_nC{\equiv}CNa + Br(CH_2)_mCl \rightarrow Cl(CH_2)_nC{\equiv}C(CH_2)_mCl.$

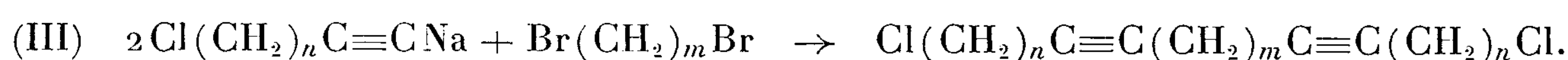
Notons que vers la même époque (juin 1954) paraissait un travail de Baker, Kierstead, Linstead et Weedon dans lequel était décrite la préparation, par la même voie, du dichloro-1.10 décyne-5 ([5]). Plus récemment, ces chercheurs signalaient la synthèse du dichloro-1.8 octyne-4 ([6]).

Dans notre travail déjà cité ([1]) nous avions aussi mis à contribution la différence de réactivité entre le chlore et le brome pour effectuer la synthèse des αω dichlorures polyacétyléniques selon la réaction



(II) $2\,Cl(CH_2)_nBr + NaC{\equiv}C(CH_2)_mC{\equiv}CNa \rightarrow Cl(CH_2)_nC{\equiv}C(CH_2)_mC{\equiv}C(CH_2)_nCl.$

Poursuivant nos recherches, nous avons préparé ces composés à partir des dérivés sodés des acétyléniques vrais ω chlorés et des dibromures polyméthyléniques



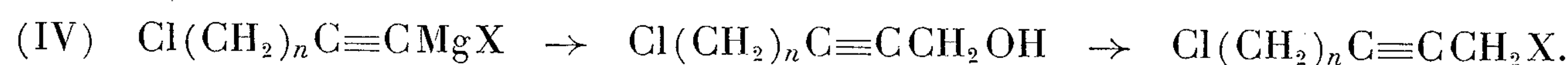
(III) $2\,Cl(CH_2)_nC{\equiv}CNa + Br(CH_2)_mBr \rightarrow Cl(CH_2)_nC{\equiv}C(CH_2)_mC{\equiv}C(CH_2)_nCl.$

D'autre part, par action du formol sur les dérivés magnésiens des acétyléniques vrais chlorés $Cl(CH_2)_nC{\equiv}CMgX$ ([7]), nous avons obtenu les alcools propargyliquess ω chlorés $Cl(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2OH$, dans lesquels le groupe-

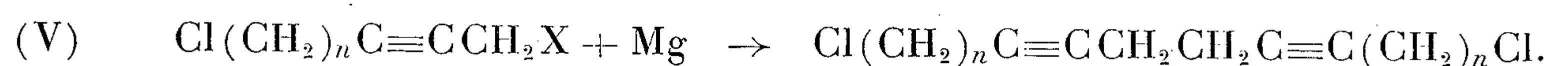
---

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 484.
([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1699.
([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1292.
([5]) Baker, Kierstead, Linstead et Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1804.
([6]) Baker, Linstead et Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2218.
([7]) Taylor et Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4263.

ment OH a pu être facilement remplacé par un halogène


(IV) $Cl(CH_2)_nC{\equiv}CMgX \rightarrow Cl(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2OH \rightarrow Cl(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2X.$

Grâce à la mobilité particulière de leur halogène propargylique, ces composés, par action du magnésium peuvent fournir de longues chaînes diacétyléniques dichlorées


(V) $Cl(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2X + Mg \rightarrow Cl(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2CH_2C{\equiv}C(CH_2)_nCl.$

Les dihalogénures ainsi que les chlorhydrines que nous avons déjà préparés par ces diverses voies, à notre connaissance tous produits nouveaux, sont consignés dans le tableau

$Cl(CH_2)_4C{\equiv}CCH_2Br$	$É_{0,1}$ 62-63°	n_D^{22} 1,5200
$Cl(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_4Cl$	$É_{0,1}$ 83°	n_D^{24} 1,4835
$Cl(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_5Cl$	$É_{0,3}$ 103°	n_D^{23} 1,4820
$Cl(CH_2)_9C{\equiv}CCH_2Cl$	$É_{0,2}$ 112°	n_D^{21} 1,4832
$Cl(CH_2)_9C{\equiv}CCH_2Br$	$É_{0,07}$ 120°	n_D^{20} 1,5010
$Cl(CH_2)_9C{\equiv}C(CH_2)_4Cl$	É 120° (vide poussé)	n_D^{17} 1,4799
$Cl(CH_2)_4C{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}C(CH_2)_4Cl$	É 124-125° (vide poussé)	n_D^{17} 1,4982
$Cl(CH_2)_9C{\equiv}C(CH_2)_2C{\equiv}C(CH_2)_9Cl$	F 30-30°,5	–
$Cl(CH_2)_4C{\equiv}CCH_2OH$	$É_{0,3}$ 93°	n_D^{19} 1,4870
$Cl(CH_2)_9C{\equiv}CCH_2OH$	$É_{0,2}$ 123°	n_D^{16} 1,4830

A partir de certains de ces dihalogénures et d'une chlorhydrine, nous avons obtenu, par l'intermédiaire des nitriles les diacides et l'hydroxyacide suivants :

	F (°C).
$HOOC(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_4COOH$	77-78
$HOOC(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_5COOH$	89
$HOOC(CH_2)_4C{\equiv}C(CH_2)_9COOH$	92
$HOOC(CH_2)_4C{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}C(CH_2)_4COOH$	107-107,5
$HOCH_2C{\equiv}(CH_2)_9COOH$	68

Signalons que Baker et coll. ([5]), ([6]) ont préparé d'autres diacides acétyléniques par la même voie.

Presque tous ces composés ont été hydrogénés à température et pression ordinaires en présence de nickel Raney ou de platine. Ils ont absorbé la quantité théorique d'hydrogène et ont fourni les dérivés saturés correspondants, en majeure partie décrits dans la littérature.

Ce travail qui est poursuivi dans diverses directions, sera publié ailleurs, de façon plus détaillée.

MINÉRALOGIE. — *Sur la nature du revêtement occasionnel des parois ou du sol des grottes* (« *montmilch* »). Note (*) de M. **Bernard Gèze**, Mlle **Raymonde Lagrange** et Mlle **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Charles Jacob.

Le montmilch, considéré comme calcitique par la plupart des auteurs, peut en réalité correspondre à des substances très différentes et être dans certains cas essentiellement magnésien.

A côté des stalactites, stalagmites et revêtements calcaires observés dans toutes les grottes, on trouve parfois, tapissant çà et là les parois ou le sol de certaines d'entre elles, une substance blanche ou blanc jaunâtre dont le toucher onctueux dénote un grain très fin; lorsqu'elle est sèche, elle paraît sableuse et crisse sous les pieds; le plus souvent elle est gorgée d'eau et, dès qu'on la touche, elle prend une apparence laiteuse : c'est le « montmilch » ou « mondmilch » (lait de montagne ou lait de lune); il semble même que certaines stalactites ou stalagmites, particulièrement friables, puissent en être constituées.

A. Lacroix ([1]) en a décrit, provenant des grottes du Grapelet, près de Sigottier (Hautes-Alpes), et de Lherm, près de Foix (Ariège); il affirme qu'il s'agit « d'agrégats microlitiques et réticulés de lamelles rhomboédriques cristallitiques » de calcite. Bien que Zirkel ([2]) ait proposé d'y voir un mélange cryptocristallin d'aragonite et de calcite crayeuse, avec un peu de matière organique, tous les autres auteurs qui ont évoqué le montmilch sont d'accord pour admettre que l'on a affaire à des microcristaux de calcite.

La question n'est pas si simple.

Nous avons étudié quelques échantillons de montmilch prélevés dans les grottes de Moulis (Ariège), la Clamouse (Hérault) et Clapade (Aveyron) ([3]). Nous avons constaté, grâce à des analyses spectrographiques, des diagrammes de rayons X (Debye-Scherrer) et des spectres infrarouges (région de 6 à 15 μ), que ces échantillons, non seulement ne correspondaient pas forcément à de la calcite, mais de plus qu'ils présentaient une composition chimique et une structure minéralogique très différente. Ainsi, dans certains cas, c'est le magnésium qui en est le principal constituant.

Le montmilch de Moulis est de l'hydromagnésite presque pure, avec

(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) *Minéralogie de la France*, 3, p. 530.

([2]) Cité par W. Prinz, *Les cristallisations des grottes de Belgique* (Nouveaux mémoires de la Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie, Bruxelles, 1908).

([3]) Ce dernier échantillon nous a été envoyé par M. L. Balsan.

peut-être un peu de nesquéhonite. Le montmilch de la Clamouse est également, selon toute vraisemblance, un hydrocarbonate de magnésium, mais contenant davantage de calcium (ce n'est ni l'hydromagnésite ni la nesquéhonite, et il n'y a pas trace de calcite). Quant au montmilch de Clapade, il contient beaucoup plus de calcium que de magnésium et est très probablement constitué en majeure partie par de la calcite. Les trois échantillons présentent en outre des traces plus ou moins importantes de quelques autres éléments : silicium, fer, aluminium et parfois sodium.

L'aspect au microscope polarisant de ces trois échantillons est très différent : le montmilch de Moulis est constitué par de minuscules fuseaux ayant sensiblement 1 μ de large sur 9 à 10 μ de long; le montmilch de la Clamouse est formé de toutes petites particules, de l'ordre de 2 à 3 μ, agglomérées les unes aux autres dans toutes les orientations; le montmilch de Clapade montre un enchevêtrement de longues baguettes de toutes tailles, de quelques μ sur 10 à 20 μ jusqu'à une trentaine de μ sur 200 à 300 μ, à extinction très oblique, certaines de ces baguettes étant courbées et tordues.

Il est intéressant de signaler que la grotte de Clapade s'ouvre dans une roche essentiellement calcaire, tandis que les grottes de Moulis et de la Clamouse sont creusées dans la dolomie : si la première a donné un montmilch à prédominance calcaire — le fait paraît normal — il n'en est pas de même pour Moulis et la Clamouse, où il faut supposer une séparation des ions Mg et Ca antérieurement à la précipitation d'un montmilch essentiellement magnésien.

D'autres études sont en cours sur ce sujet. Nous pouvons dire cependant que ce nom de montmilch a été donné à des substances ayant le même aspect physique au point de vue macroscopique, mais possédant une composition chimique et une structure totalement différentes.

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence d'illite chromifère dans le gisement de cinabre d'Avala, près de Belgrade.* Note de M. **Douchan Stangatchilovitch**, présentée par M. Charles Mauguin.

Le minéral examiné est accompagné de cinabre, de mercure, de calomel, de barytine, de pyrite et de chromite. Il se présente comme une imprégnation de couleur verte dans les masses quartzitiques et dolomitiques de serpentine de mont Avala. En 1884 ce minéral vert a été examiné par S. Lozanić (1), (2), (3), qui l'avait considéré comme une espèce minérale, en lui donnant le nom

(1) *Glasnik Srpskog Učenog društva*, 57, 1884, p. 449.

(2) *Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft*, Berlin, Jg. 28, 1895, p. 2631-2635.

(3) *Z. Kryst. u. Miner.*, Leipzig, B. 28, 1897.

d' « avalit ». En tant qu'aluminosilicate de chrome et de potassium, l'avalite est, dans les manuels de minéralogie, placée dans le groupe de la muscovite. P. Ramdohr ([4]) le cite comme une fuchsite.

L'étude microscopique montre qu'il s'agit d'un minéral bien cristallisé, dont les lames et les agrégats fibreux sont allongés et onduleux, comme d'ailleurs les minéraux micacés. D'après S. Urošević ([5]) le minéral en question (ancien avalit) est biaxe, avec un petit angle des axes optiques et de signe d'allongement négatif. Le minéral a une biréfringence forte, une extinction droite et un pléochroïsme faible : n_g et n_m vert, n_p vert-jaunâtre.

La courbe thermique différentielle présente un crochet bien marqué à 130° correspondant au départ de l'eau hygroscopique. A 570° la courbe révèle le second crochet endothermique, aussi bien marqué. Enfin on note vers 830° un accident exothermique, se présentant sous l'aspect d'une bosse. L'allure de cette courbe rappelle celle des illites.

L'étude faite à l'aide de la thermobalance Chevenard révèle jusqu'à 200° une perte de 8 % ; entre 200 et 410° une diminution de poids de 1,4 %. Entre 410 et 570° le minéral perd 3,6 % d'eau. Au-delà et jusqu'à 1000° l'échantillon perd encore 2 % de son poids initial. Au total la courbe thermopondérale montre une perte de 15 %. L'allure de la courbe rappelle tout à fait celle des illites.

Le diagramme de rayons X fait en utilisant la poudre du minéral a donné les équidistances suivantes : 10,13 Å m, 4,91 m, 4,48 TF, 3,68 m, 3,37 F, 2,82 f, 2,58 F, 2,42 f, 2,18 mf, 2,0 f, 1,50 f, 1,30 f, 1,24 f. Elles sont toutes caractéristiques de l'illite et confirment les données obtenues par l'analyse thermique. Le diagramme de poudre montre également une équidistance de l'ordre de 7,1 Å, ce qui indique la présence d'un minéral kaolinique faiblement représenté.

L'analyse chimique exécutée sur une prise triée aussi soigneusement que possible, a donné les résultats suivants : SiO_2, 50,05; Al_2O_3, 22,83; Cr_2O_3, 12,38; Fe_2O_3, 2,33; FeO —; MnO —; CaO, 0,43; MgO, 0,14; K_2O, 2,16; Na_2O, 0,24; TiO_2, 0,40; P_2O_5, traces; CO_2 —; H_2O_+, 9,43; total : 100,39 %.

D'après les études faites, l'avalite n'est ni une espèce minérale particulière, ni une fuchsite, mais une illite chromifère avec la présence d'un minéral kaolinique faiblement représenté.

Cette illite chromifère est, dans le gisement de cinabre d'Avala, un des minéraux du cycle d'action hydrothermale, lié à des éruptions andésitiques d'âge tertiaire.

B. Dimitrijević ([6]) distingue deux phases de cette activité hydrothermale :

([4]) *Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie*, 1948.

([5]) *Glas srpske kralj. akad.*, 52, 1897.

([6]) *Srpska kralj. akad., pos. izd. knjiga*, 85.

1° Processus métamorphiques de serpentinisation avec formation de quartz, de dolomie, d'avalite et de barytine.

2° Le processus de formation de pyrite, de cinabre, de calomel, de mercure et de quartz. Cependant, en examinant l'origine des alcalis dans l'illite chromifère (avalite) on est forcément amené à penser que sa formation n'a eu lieu qu'avec l'arrivée de solutions de caractère alcalin, lors de la formation de cinabre. L'alumine dans l'illite examinée a son origine dans des solutions d'origine profonde, tandis que le chrome provient évidemment des serpentines, qui en ont cédé aux venues hydrotermales.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la taille et l'orientation des cristallites des constituants de charbons examinés par diffraction des électrons.* Note de M. **Charles Alexanian**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les charbons, étudiés souvent par la diffraction des Rayons X ([1]), ([2]), ([3]), le sont rarement par la diffraction des électrons où l'exécution des diagrammes s'effectue pourtant dans des conditions bien plus favorables : faisceau des électrons très fin et parfaitement monochromatique, examen visuel et souplesse de réglage de l'échantillon dans un vide poussé, enregistrement instantané des diagrammes, etc. Aussi avons-nous adopté ce moyen pour examiner de minuscules particules (éclats ou écailles) de constituants des charbons, à l'état naturel, plus particulièrement de la vitrinite et des cokes de différente provenance. Voici un résumé de nos premières constatations.

Nous avons utilisé, à cet effet, un diffractographe Trüb-Taüber travaillant à un régime constant de 0,05 mA sous 40 kV, le faisceau des électrons émergeant d'un collimateur de 0,1 mm d'ouverture. Le temps de pose pour l'obtention des diagrammes a été chaque fois de quelques dixièmes de seconde à peine. Nous les avons enregistrés, soit par diffusion centrale aux petits angles ([4]), soit par transmission directe du faisceau d'électrons à travers de petites et minces particules de matière.

L'enregistrement microphotométrique des diagrammes a été effectué ensuite avec le microdensitomètre Vassy.

a. Résultats obtenus par la diffusion centrale aux petits angles. — L'aspérité infime de la matière sur laquelle tombe le pinceau d'électrons lui évite de former un point d'impact sur l'écran fluorescent, mais cette rencontre fait apparaître sur ledit écran, autour de ce point, une diffusion lumineuse que

(1) H. E. Blayde, J. Gibson et H. L. Riley, *Proceedings British Coal Utilisation Research Ass.*, 1944, Londres, p. 176-231 ; *Ibid.*, O. P. Riley, p. 232-239.

(2) R. E. Franklin, *Acta Cryst.* 4, 1951, p. 253-261.

(3) J. B. Nelson, *Fuel*, 33, 1954, p. 153-175 et 381-393.

(4) A. Guinier, *Thèse, Ann. Phys.*, 11e série, 12, 1939, p. 179-210.

l'on centre par vision directe. Son extension est liée à la structure de la matière (jusqu'à une épaisseur de 0,1 μ) et, plus particulièrement, à la grosseur et au désordre éventuel de ses particules ou cristallites en cet endroit. Nous avons photographié cette diffusion, enregistré la courbe (Log I, ε^2) où I est l'intensité du faisceau diffusé et ε l'angle de diffusion, et dont la partie rectiligne aux petits angles nous a conduit à la détermination d'un *rayon de giration* définissant une grosseur *moyenne* de particules ou de cristallites. Nous avons alors trouvé les nombres suivants :

Constituant.		Rayon de giration (Å).	Teneur en carbone du charbon rapportée à la matière organique (%).
Produit de dissolution de *vitrinite* (Sainte-Fontaine)...		21	–
Vitrinite	Gargan	29	
	Sainte-Fontaine	33	84,5
	Decazeville	34	
Coke	Sainte-Fontaine	37	85 carbone (*)
	Camphausen	46	86,3 »
	Carmaux	48	87,6 »
	Dourges	56	89 »

(*) Température de cuisson (1950° ± 20° C).

b. Résultats obtenus d'après l'élargissement des raies (002) *et* (100). — Nous avons obtenu par transmission à travers des paillettes de cokes $\leqq$ 0,5 mm, mentionnés ci-dessus, des diagrammes *analogues* à ceux du graphite dont certains parfaitement *orientés*. Nous y avons identifié les raies de diffraction jusqu'au plan (004). Nous avons calculé alors d'après la largeur des anneaux (002) et (100), la longueur des axes *c* et *a* en nous servant de la formule classique $d_{hkl} = K\lambda/L_{1/2}\cos\theta$ avec $\lambda = 0,06$ Å, et nous avons trouvé les grandeurs suivantes :

Cokes (*).	c(002) avec K = 0,92 (Å).	a(100) avec K = 1,84 (5) (Å).	Observations.
Sainte-Fontaine	29	42	Raies élargies, relativement floues ;
Carmaux	40	60	Raies assez fines sans orientation ;
Camphausen	41	60	Raies fines, faiblement orientées ;
Dourges	60	82	Raies fines, très bien orientées ;

(*) Température de cuisson (1950° ± 20°) C.

Nous y constatons : 1° une concordance satisfaisante avec les nombres du rayon de giration obtenus par la diffusion centrale aux petits angles ;

---

(5) B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 693.

2° une augmentation progressive de la taille des cristallites avec la teneur en carbone du charbon dont dérive le coke; 3° une orientation *préférentielle* des cristallites de certains cokes expliquant ainsi leur *anisotropie* optique [6]. C'est une contribution importante et *nouvelle* qu'apporte la diffraction des électrons à nos connaissances sur les charbons.

Ainsi, les cristallites dans les cokes présenteraient une structure feuilletée analogue à celle du graphite. Les feuillets seraient plus ou moins développés, ou plus ou moins régulièrement orientés selon la nature des cokes; leur extension et la régularité du carrelage hexagonal augmentant dans la série des cokes ci-dessus, de Sainte-Fontaine à Dourges : de 6 à 12 feuillets le long de l'axe c, et de 200 ($a = 40$ Å) à 800 ($a = 80$ Å) hexagones par feuillet, *au maximum*.

Par contre, la vitrinite serait formée de cristallites plus petits sans aucune organisation. Nous n'avons pas pu révéler, en effet, de raies de diffraction dans ses diagrammes au cours de notre travail.

Enfin, nous considérons les valeurs numériques ci-dessus comme des dimensions suffisamment précises, mais non des grandeurs absolues. Elles nous donnent une idée *claire* de l'ordre et de la variation relative des dimensions des cristallites formant certains constituants des charbons.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Calcul graphique des déterminants de J. Karle et H. Hauptman.* Note de M. **Gérard von Eller**, présentée par M. Paul Pascal.

La recherche des signes des facteurs unitaires $U_H (U_H \leqq U_0 = 1)$ d'une structure cristalline au moyen des déterminants de J. Karle et H. Hauptman [1] nécessite facilement le calcul de plusieurs myriades de mineurs diagonaux « définis positifs » ayant pour terme général U_{lc} (l, c, numéros de ligne et de colonne; lc mis pour $H_l - H_c = H$). Il a été démontré ailleurs [2] :

a. que l'on peut substituer à l'étude des mineurs diagonaux d'ordre trois celle des relations

$$(1) \qquad y = \varphi^{+}_{0,12} + \varphi^{+}_{0,13} + \varphi^{+}_{0,23} \qquad (\varphi^{+}_{0,lc} \equiv \arccos |U_{lc}|;\ \varphi_{0,lc} \equiv \arccos U_{lc}) :$$

lorsque $y < \pi$, le produit $U_{12} U_{13} U_{23}$ est nécessairement positif;

b. que la condensation d'un déterminant D_0 de Karle-Hauptman suivant la règle de Chio (le pivot étant choisi sur la diagonale principale) conduit, à un facteur positif de proportionnalité près, à un déterminant D_1 également « défini positif », dont les mineurs diagonaux d'ordre trois, en particulier,

---

[6] B. Alpern et S. Durif, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2099.

[1] *Acta Cryst.*, 4, 1950, p. 181.

[2] G. von Eller, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 641.

équivalent à ceux d'ordre quatre de D_0. Plus généralement, une condensation répétée n fois entraîne une équivalence entre les mineurs diagonaux d'ordre $3+n$ de D_0 et ceux d'ordre 3 de D_n, que l'on peut alors étudier au moyen de relations du type (1) en considérant leurs éléments comme les cosinus d'angles $\varphi_{n,lc}$;

c. que les éléments de D_{n+1} ont pour expression trigonométrique

$$\cos\varphi_{n+1,12} = \frac{\cos\varphi_{n,12} - \cos\varphi_{n,13}\cos\varphi_{n,23}}{\sin\varphi_{n,13}\sin\varphi_{n,23}}$$

et que, par conséquent, $\varphi_{n+1,lc}$ est à considérer comme l'angle au sommet d'un triangle sphérique de côtés $\varphi_{n,12}$ (opposé à $\varphi_{n+1,12}$), $\varphi_{n,13}$ et $\varphi_{n,23}$.

La propriété *c* est précieuse car elle permet de résoudre les déterminants de Karle-Hauptman uniquement à partir de leurs transformées angulaires (tableaux où chaque élément est remplacé par son arc cosinus). En effet les φ_{n+1} peuvent être mesurés sur les constructions géométriques des triangles sphériques, ou, mieux, des projections stéréographiques de ces triangles (on sait que ce type de transformations conserve leurs valeurs aux angles).

Nous avons adopté la seconde solution et utilisé un réseau stéréographique de Wulff gradué de 2 en 2° de gauche à droite et de haut en bas. Sans détailler l'emploi de ce réseau dont l'usage est très répandu en cristallographie descriptive — dans un but, il est vrai, totalement différent —, nous spécifierons que $\varphi_{n,13}$ est choisi comme base et représenté sur le cercle limitateur du graphique de Wulff à partir de l'un de ses pôles : $\varphi_{n+1,12}$ est ainsi mesuré par la longitude du côté $\varphi_{n,23}$. Pratiquement le seul tracé nécessaire concerne le cercle lieu de l'extrémité de $\varphi_{n,23}$; il sert successivement à la résolution de tous les triangles sphériques admettant cet arc pour troisième côté. Les manipulations qui conduisent ensuite à la mesure de $\varphi_{n+1,12}$ sont rapides et analogues à celles que l'on effectue pour obtenir le produit de deux nombres au moyen d'une règle à calcul : un signet, déposé à l'intersection des arcs $\varphi_{n,23}$ et $\varphi_{n,12}$ pour marquer le troisième sommet du triangle sphérique, joue le rôle du curseur.

En principe, la méthode est applicable à n'importe quels déterminants « définis positifs », et même généralisable à d'autres déterminants symétriques en complétant le graphique hors du cercle de limitation. Mais le but visé étant ici plutôt la rapidité que la précision, les φ sont évalués en nombres entiers de degrés (un réseau de Wulff de modèle courant ne permet d'ailleurs probablement pas une mesure beaucoup plus fine). Cette approximation, qui interdirait sans doute un calcul rigoureux, ne s'est pas avérée excessive pour l'étude systématique des mineurs de Karle-Hauptman d'ordre supérieur à trois, qui reçoit ainsi sa première solution praticable.

GÉOLOGIE. — *Sur des conglomérats dévoniens aux galets fracturés des Rehamna (Maroc occidental)*. Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Les galets de certains conglomérats dévoniens situés dans la zone des phyllades du métamorphisme régional des Rehamna présentent des cassures de deux sortes : de cisaillement et de traction, dont les principaux caractères sont résumés ici.

Dans une Note précédente ([1]) j'ai précisé que des conglomérats d'âge dévonien, situés dans la partie Nord du massif ancien des Rehamna, se poursuivent dans la zone supérieure du métamorphisme régional lié à l'orogenèse carbonifère; ils y présentent des déformations dont, en attendant une analyse détaillée, il convient de résumer ici les particularités.

Au douar Tazert, l'un de ces conglomérats est remarquable par l'abondance des cassures que portent ses éléments. Il a une stratification nette, marquée par des lits de compositions différentes, et une schistosité qui est évidente dans le phyllade formant ciment. Stratification et schistosité sont confondues, inclinées à 80° Nord-Est. Les galets sont déformés : systématiquement aplatis dans le plan de schistosité, et allongés parallèlement ce qui donne à la roche une linéation manifeste, qui est ici horizontale et par conséquent orientée Nord-Ouest-Sud-Est. La plupart des galets sont siliceux, quelques-uns calcaires. Les premiers présentent toujours des cassures rapprochées, qui sont rares chez les seconds. Une étude statistique de ces plans de cassures met en évidence deux groupements aux caractères différents. On peut ainsi distinguer :

1° des cassures obliques, à 60° du plan de schistosité; ce sont les plus fréquentes; elles sont espacées, onduleuses, aux lèvres écartées, et produisent des décrochements en échelons dans le sens qui aplatit et allonge les galets;

2° des cassures transversales, presque perpendiculaires à l'aplatissement et à l'allongement; deux fois moins abondantes que les précédentes, leurs caractères sont moins constants; elles sont souvent rapprochées, régulièrement parallèles entre elles surtout à la périphérie des galets. Leurs lèvres sont modérément écartées, avec un glissement latéral faible. Par leur orientation, elles sont évidemment sans influence sur l'aplatissement des galets, mais concourent à son allongement.

L'examen au microscope des lèvres et du remplissage des cassures établit que :

1° les cassures obliques ont été baillantes à l'origine; puis le vide formé a été colmaté par un dépôt de calcite ferrugineuse;

2° les cassures transversales, au contraire, se sont écartées progressivement,

---

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2249.

comme le prouve le fait que les lèvres sont réunies par des trabécules fibreux de quartz, de mica blanc, et dans un cas du matériel opaque qui forme alors le ciment du grès; ces trabécules ont un tracé sinueux par la combinaison de l'écartement et d'un léger glissement latéral des lèvres; il est donc certain que leur cristallisation a marché de pair avec la déformation. Ces cassures ont tendance à se subdiviser dans le cœur des galets en un réseau fin, qui désagrège les grès et quartzites, ou en fissures intragranulaires du quartz, soulignées par des inclusions liquides.

Dans les deux cas il arrive que la fracturation ait été précédée d'un étirement de quelques assises de grains de quartz; cet étirement a lieu dans le sens de la linéation d'allongement du galet pour les cassures transversales, et dans une direction oblique pour les autres cassures.

Les extinctions roulantes sont de règle sur les lèvres des cassures, mais moins fréquentes à l'écart, ce qui indique une certaine stabilité de la roche depuis sa déformation au Carbonifère.

Les galets siliceux du conglomérat du douar Tazert sont donc un excellent matériel pour l'étude de la fracturation des roches au début de l'épimétamorphisme; nous avons reconnu les cassures dites de cisaillement dont la genèse est encore énigmatique, celles de traction, et précisé certains de leurs caractères.

Une étude attentive montre que les cassures ne sont pas seules responsables de la déformation des galets du douar Tazert, mais qu'intervient aussi une déformation plastique. En effet les arêtes que les galets présentent fréquemment dans le plan de schistosité sont à peu près rectilignes, au lieu de former des zigzags pour suivre les décrochements des cassures obliques. On retrouve dans d'autres gisements voisins, des fracturations de galets, moins importantes, associées à des déformations plastiques que nous décrirons prochainement. Celles-ci l'emportent à mesure qu'on s'enfonce dans les zones du métamorphisme régional. Un cas intéressant est celui des galets d'un conglomérat de Sidi Abdallah (2 km à l'Ouest du marabout). On n'y voit que des cassures obliques à l'allongement; d'ailleurs abondantes, elles font avec la schistosité un angle plus faible qu'au douar Tazert (10° en moyenne) et la statistique montre en outre qu'il y a convergence entre cassures et schistosité. Ceci éclaire le problème de la disparition des cicatrices de cassures obliques quand on gagne les zones profondes : la poursuite de la déformation plastique tend à confondre les cassures anciennes avec la schistosité. Mais en aucun cas, dans le Nord des Rehamna, celle-ci n'a pour origine une fracturation du type décrit par les anglo-saxons sous le nom de « *fracture cleavage* ». D'ailleurs une recristallisation intervient également dans cette cicatrisation; c'est ainsi qu'il ne reste pas trace, dans les zones plus profondes, des cassures transversales.

Ainsi le Nord des Rehamna offre, dans une progression assez simple du

métamorphisme régional, des exemples de conglomérats déformés favorables à des recherches qualitative et quantitative de pétrographie structurale, domaine encore riche en inconnues, et vierge au Maroc.

GÉOLOGIE. — *Une nouvelle zone anticlinale profonde au Sud-Est de Bordeaux.* Note de Mlle **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un grand nombre de forages de recherche d'eau profonde a été effectué dans la vallée de la Garonne afin d'alimenter en eau potable les agglomérations alignées sur les deux rives du fleuve. Ces forages captent pour la plupart l'importante nappe qui imprègne la puissante masse sableuse, représentant la majeure partie des terrains d'âge Éocène inférieur. Or, la limite supérieure de cette formation sableuse, marquée par l'apparition des calcaires détritiques du Lutétien, présente un grand intérêt tectonique. En effet, elle épouse en les adoucissant, les déformations du sommet du Crétacé supérieur, de sorte que les accidents anticlinaux et synclinaux qui affectent d'une manière brutale les calcaires maestrichtiens, sont reproduits sous forme de molles ondulations. La raison en est simple; par suite de phénomènes de comblement, la série sableuse de l'Éocène inférieur, élément meuble par excellence, est beaucoup plus épaisse dans les cuvettes que sur l'axe des dômes.

Un forage implanté au village de Paillet (30 km au Sud-Sud-Est de Bordeaux) sur la rive droite de la Garonne, nous permet de relever la coupe stratigraphique suivante :

a. 6 m de limon plus ou moins sableux, avec lits de graviers, témoins de l'alluvionnement de la Garonne pendant le Quaternaire;

b. 25 m de marne jaunâtre renfermant un léger pourcentage de sable grisâtre, glauconieux, à grain fin. Cette couche représente le Sannoisien;

c. une succession de couches, épaisse de 104,90 m, comprenant : un calcaire gris, détritique, avec lentilles de sable moyen (26 m); un sable fin grisâtre, légèrement argileux avec quelques petits nodules ferrugineux (20 m); une marne sableuse grisâtre fossilifère (18 m) et un calcaire de même couleur, riche en grains de quartz (40,90 m). Tous ces niveaux renferment une faune permettant de les dater de l'Éocène moyen.

d. 40,10 m de sables gris verdâtre, fossilifères à grain moyen ou grossier, avec fragments de lignite et de grès grisâtres, d'âge Éocène inférieur. Le forage n'a pas traversé totalement cette formation.

La cote de l'orifice étant + 15 m, le sommet de l'Éocène inférieur se situe à — 120,90. A Rions, sur la même rive (2,5 km au Sud-Est), cette limite se place à la cote — 194,65.

Nous assistons ainsi à un mouvement de descente bien marqué des couches

éocènes en direction du Sud-Est. Il en est de même vers le Nord-Ouest. A Langoiran (2 km environ au Nord-Ouest de Paillet) la limite Éocène inférieur-Lutétien se situe à — 130,50.

Il résulte de ces quelques nombres que les couches éocènes dessinent sous les environs de Paillet une ondulation anticlinale adoucie, reflet d'un accident tectonique probablement plus accusé en profondeur.

Cette découverte est confirmée par l'absence d'Éocène supérieur dans la succession relevée plus haut.

En effet, une telle lacune stratigraphique prouve bien l'existence, à Paillet, à la fin du Lutétien, d'une crête émergée contre laquelle ont buté sans la recouvrir les eaux de la mer de l'Éocène supérieur. Vers le Nord-Ouest les sédiments lédo-ludiens sont au contraire bien caractérisés et présentent une puissance considérable (plus de 100 m dans le synclinal de Bordeaux).

D'autre part, les couches lutétiennes montrent un faciès très détritique tout-à-fait particulier de calcaires grossiers et de marnes caractérisant une sédimentation peu profonde. Ce faciès diffère de façon notable de celui de type néritique que présentent les dépôts du même âge dans la cuvette bordelaise où les calcaires prédominent. La faune rencontrée dans ces niveaux témoigne sous Paillet d'un retrait insensible, mais progressif, de la mer. La régression ne semble pas s'être manifestée comme un phénomène continu, mais a été coupée de tentatives transgressives de courte durée. Ces variations de régime sont l'écho des mouvements tectoniques d'origine pyrénéenne qui ont affecté la zone interessée dès les temps lutétiens et provoqué sa surrection à l'Eocène supérieur.

Le sous-sol de Paillet est ainsi perturbé par un accident anticlinal important. Cet accident présente une orientation axiale Sud-Ouest-Nord-Est; sa continuation vers le Nord-Est est soulignée par une très légère ondulation des couches oligocènes. Vers le Sud-Ouest, il pourrait être la cause de la surélévation des calcaires crétacés de Villagrains-Landiras qui se situeraient ainsi au point de jonction de deux directions tectoniques.

GÉOLOGIE. — *Les rapports entre schistes lustrés et terrains briançonnais en Haute-Ubaye (Basses-Alpes).* Note (*) de M. **Maurice Gidon**, transmise par M. Léon Moret.

Les travaux de F. Blanchet [1] ont montré que dans la région comprise entre Ceillac et Maurin, le mésozoïque de la zone briançonnaise recouvre, par contact anormal, une épaisse série schisteuse attribuée, autrefois (P. Termier, W. Kilian), aux « schistes lustrés ».

(*) Séance du 14 décembre 1955.

(1) *Étude géologique des montagnes d'Escreins*, 1934, Thèse, Paris.

Ce complexe schisteux « du Col Girardin » se prolonge, au Sud-Est par le vallon et le col de Mary, jusque dans la valle del Maurin, en Italie. *Les schistes de cette zone ne peuvent en aucun cas être assimilés aux schistes lustrés :* en effet l'on n'y trouve jamais de roches vertes et ces schistes forment la couverture normale de noyaux anticlinaux triasico-jurassiques, à série typiquement briançonnaise (faciès du sillon de Balard). Le seul caractère aberrant de cette série, que l'on peut rapporter au Crétacé et au Nummulitique ([2]), est son épaisseur, assez remarquable puisqu'elle dépasse 400 m sous la Tête de Miéjour. Mais il faut remarquer que dans l'unité briançonnaise des Aiguilles de Chambeyron ([3]) on trouve des terrains d'âge et de faciès analogues avec une épaisseur, compte tenu des reploiements tectoniques, tout à fait comparable.

Je considère donc que la zone du col Girardin appartient au Briançonnais franc et qu'il n'y a pas lieu de l'en détacher pour en faire une « zone intermédiaire » ([4]) de passage latéral aux schistes lustrés.

Dans le vallon de Mary ce complexe schisteux est serré tectoniquement entre deux bandes de terrains qui sont, à l'Ouest la zone de Chillol-Marinet et, à l'Est celle du Roure, culminant à la Pointe Haute de Mary (3 206 m). Ces deux unités sont essentiellement constituées par un matériel siliceux : « Andésites » et Verrucano permiens, Quartzites werféniens pour la première; Verrucano et Quartzites pour la seconde.

La bande siliceuse de Chillol se renverse au Nord-Est sur le complexe du col Girardin et le chevauche, par l'intermédiaire d'une frange de terrains mésozoïques plus ou moins laminés et à faciès briançonnais, qui appartiennent, au moins en partie, à la couverture simplement décollée du complexe de Chillol. Par contre, la bande siliceuse du Roure ne présente en aucun point de terrains montrant la séquence des faciès briançonnais : elle est constituée par une série renversée, formant une lame couchée vers l'Est. C'est sur le Verrucano du dos de cette lame que se trouve refoulée par l'intermédiaire d'une zone d'écailles complexes ([5]), injectée de gypses ou de cargneules, la série du col Girardin. Au Nord de l'Ubaye la lame siliceuse du Roure se lamine entièrement; c'est alors sur les schistes lustrés vrais (avec roches vertes) que repose la série de Girardin.

([2]) Opinion déjà émise par BLANCHET et J. GOGUEL, *C. R. Collab. Carte Géol. de la France*, n° 212, 1943.

([3]) M. GIDON, *C. R. somm. Séances Soc. Géol. Fr.*, n° 1-2, 1955, p. 21.

([4]) F. BLANCHET, *loc. cit.* Encore moins soutenable paraît le parallélisme indiqué par cet auteur entre sa « zone intermédiaire » et celle du Gondran, si l'on s'en réfère aux travaux de M. Lemoine.

([5]) Spécialement développées au col de Bramousse, au col Tronchet et dans le bas vallon de Mary, le gypse est surtout présent à Ceillac, dans le vallon de Mary et en Italie.

En effet, c'est sur ces schistes lustrés que se trouvent renversés les quartzites du Roure. Le contact de ces terrains est fort net, le long des crêtes entre Combrémont et la frontière italienne (Serrière de la Testetta, Dents de Maniglia) et même bien au-delà. *Ce contact apparaît à peu près indubitablement stratigraphique :* on y observe, en effet, des termes intermédiaires parfaitement continus et concordants, aussi bien avec quartzites qu'avec schistes lustrés et sur une grande distance dans le sens du chaînon. Il s'agit d'une série assez réduite en épaisseur, et fortement recristallisée dont l'étude pétrographique est en cours. Dès maintenant on peut y distinguer à la base un horizon, peu épais (20-50 m) de calcaires marbreux, clairs, qu'il faut sans doute rapporter au Trias moyen. C'est peu au-dessus de ce niveau que s'intercalent les lentilles de roches vertes exploitées comme marbre à Maurin (6).

J'ai relevé, par ailleurs, à la base des schistes lustrés du col Longet (sources de l'Ubaye), sur les « micaschistes » qu'ils recouvrent la présence de niveaux de calcaires très cristallins, tout à fait analogues à ceux du Roure. J'ai fait également de telles observations dans la partie haute de la valle del Maurin (Italie).

Il apparaît, dès lors, que le complexe du col Girardin se trouve pincé entre deux masses siliceuses dont la signification est très différente : *La masse siliceuse Chillol-Marinet se rattache au Briançonnais, au contraire la lame du Roure constitue le substratum d'une série de schistes lustrés typiques* (quoique relativement peu métamorphiques). Le complexe du col Girardin appartenant lui-même au Briançonnais franc il en résulte que le passage de cette zone aux schistes lustrés se fait brutalement par une ligne de dislocation, soulignée de gypses et cargneules. *Dans ces conditions cette ligne de dislocation doit être interprétée comme la zone des racines, cicatrisée, des nappes briançonnaises de la Haute-Ubaye.*

On peut signaler, enfin, que le renversement de la série du Roure s'explique aisément dans l'hypothèse de mouvements tardifs de rétrocharriage (J. Goguel). Ces mouvements auraient, du même coup poussé, sur la zone des schistes lustrés, le complexe de Girardin ainsi que les noyaux mésozoïques qu'il faut lui rattacher, à cause de leur série stratigraphique, tels celui du rocher de l'Eyssassa et celui du Péouvou qui « flottent » actuellement sur les schistes lustrés.

---

(6) A la carrière même les roches vertes sont en contact presque direct avec les quartzites par suite d'un laminage local qui s'amplifie vers le Nord.

GÉOPHYSIQUE. — *Anomalies isostatiques du Luxembourg*. Note (*) de Mlle **Suzanne Coron** et M. **Albert Gloden**, présentée par M. Pierre Lejay.

Quatre-vingt-seize observations ont été effectuées en 1948 avec un gravimètre North American. Une première carte donnant les anomalies de Bouguer a été publiée en 1952 ([1]).

La carte ci-dessous donne les anomalies isostatiques calculées dans l'hypothèse d'Airy pour une épaisseur de l'écorce de 30 km. L'homogénéité de la carte est assurée à mieux que 1 mgal; le réseau luxembourgeois établi par MM. Cagniard et Gloden avec un appareil de l'Office de la Recherche scientifique et technique d'Outre-Mer, est rattaché à l'Observatoire de Paris ($g = 980{,}943$ gals); les valeurs de pesanteur du réseau belge ont été augmentées de 1 mgal pour tenir compte de la différence entre la valeur adoptée à Uccle par les géodésiens belges et celle que J. Martin a obtenue dans le cadre du réseau gravimétrique homogène français; d'ailleurs, la comparaison des valeurs obtenues à Bastogne ([2]) et Martelange par les observateurs belges et luxembourgeois, ainsi que le raccordement avec l'Allemagne par MM. Cagniard et Goudey ([3]) justifient cette correction.

L'anomalie de Bouguer moyenne est de — 7 mgal tandis que l'anomalie isostatique moyenne est de 25 mgal. Cette dernière valeur indiquerait une surcompensation qui correspond à 200 m environ de masses au-dessus du géoïde (l'altitude moyenne du Grand-Duché est comprise entre 300 et 400 m); on notera que d'après les nivellements récents belges, la région à l'Ouest et au Nord du Luxembourg est une zone de surrection. Ces nombres varient peu avec le système de compensation isostatique envisagé : pour une profondeur de compensation rejetée à 60 km, l'anomalie moyenne est de 21 mgal, tandis qu'elle est de 22,5 mgal dans l'hypothèse de compensation régionale (Vening Meinesz, T = 30 km, R = 116,2 km). Les variations d'altitudes sont trop faibles pour permettre un choix basé sur la dispersion des anomalies par rapport à une valeur moyenne.

Au Nord, les isanomales, peu serrées et régulières, ont la direction Sud-Ouest-Nord-Est; l'axe de pesanteur maximum se poursuit sur l'Ardenne belge et se trouve dans le prolongement de failles importantes de l'Eifel; il ne correspond pas aux stations de plus forte altitude et ne coïncide pas avec la région la plus élevée (au Nord-Ouest, celle-ci est

---

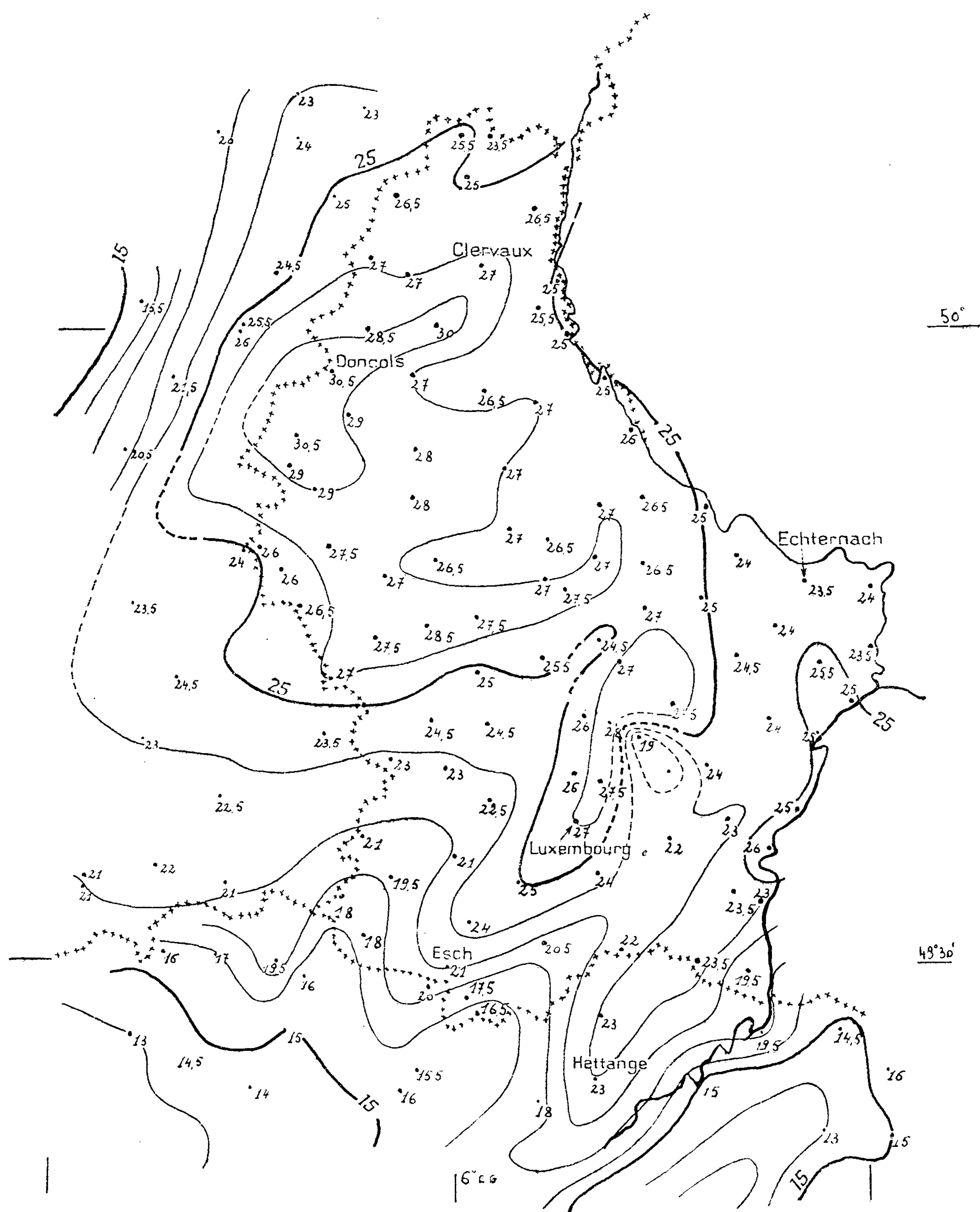
(*) Séance du 14 décembre 1955.

([1]) Gloden, *Ciel et Terre*, 70e année, nos 5-6, mars-avril 1954. Quelques corrections ont été apportées récemment aux altitudes des points d'observation.

([2]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 964.

([3]) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 896.

située parallèlement à environ 10 km). C'est sur le versant Nord-Ouest de ce sommet gravimétrique que l'on observe le plus fort gradient (en territoire belge) tandis que les valeurs maxima, de 30 mgal, se trouvent au Sud-Ouest de Clervaux et de Doncols.



Anomalies isostatiques du Luxembourg établies dans l'hypothèse d'Airy, T = 30 km. Équidistance des isanomales : 2 mgal.

Au contraire, sur les sédiments secondaires du « Golfe du Luxembourg », les isanomales présentent des ondulations très marquées, de faible amplitude, qui pourraient être attribuées à des écarts de densité superficielle. La direction générale reste celle des plis hercyniens Sud-Ouest-Nord-Est; toutefois des accidents de direction perpendiculaire apparaissent près d'Echternach et au Nord-Est de Luxembourg (de nouvelles mesures seraient là indispensables pour confirmer l'orientation des isanomales et le gradient supérieur à 2 mgal/km). Nous pouvons noter que l'avancée des fortes anomalies, située près de la Moselle et se prolongeant en France dans la direction de Hettange correspond à la région de plus basse altitude (voisine de 200 m). Plus au Nord, une autre pointe, fortement accusée, de Esch-sur-Alzette à Luxembourg, est limitée sur le bord Sud-Est par une faille importante.

GLACIOLOGIE. — *Sur l'application de la photogrammétrie terrestre à l'étude de la Mer de Glace*. Note (*) de M. **Roland Millecamps**, présentée par M. Georges Poivilliers.

L'application de la photogrammétrie terrestre à la cadence de deux vues par jour à l'étude du mouvement d'un tronçon de la Mer de Glace, met en évidence un mouvement sinueux des particules de la glace superficielle.

Une étude des variations du glacier de la Mer de Glace (massif du Mont Blanc), effectuée en 1953 au moyen de restitutions photogrammétriques au 1/10 000e de couples de vues aériennes prises par l'Institut Géographique National en 1939 et 1952 a permis de réaliser avec une approximation de $\pm$ 1 m d'intéressantes comparaisons entre les deux états du glacier : diminution en longueur et en épaisseur de la langue glaciaire, ouverture de crevasses et de rimayes, etc. Mais il apparut aussitôt que de tels résultats, importants par leur précision générale et pour les calculs de cubature et de bilan, ne permettent pas d'analyser les petits déplacements ni les déformations de la glace.

En 1954, j'ai abordé l'étude de ces petits mouvements en utilisant sur le conseil de M. Poivilliers, la photogrammétrie terrestre qui permet, outre un plus haut degré de précision que la photogrammétrie aérienne, une cadence d'enregistrement aussi rapide que l'on veut durant plusieurs semaines.

Cette étude a été entreprise sur un tronçon particulier de la Mer de Glace sur lequel on possède déjà, grâce aux sondages et aux résultats des investigations séismiques réalisés par l'Électricité de France, des données importantes relatives à la morphologie sous-glaciaire.

(*) Séance du 19 décembre 1955.

L'appareillage utilisé a comporté deux photothéodolites Zeiss C 3/*b* pour les prises de vues, un théodolite Wild T 2 pour les opérations topographiques, un stéréocomparateur de Pülfrich pour les restitutions, tous appareils mis à ma disposition par l'Institut Géographique National.

Des piliers bétonnés furent ancrés dans le rocher, pourvus à leur surface de dispositifs permettant l'installation des chambres métriques ou du T 2 dans des positions rigoureusement définies et invariables.

La longueur de la base photogrammétrique est de 102,71 m $\pm$ 0,05 m, d'un axe vertical de rotation d'un photothéodolite à l'autre.

Cette base est située sur le versant gauche de la vallée à environ 180 m du glacier qu'elle domine de 120 m. La position des piliers fut rattachée au canevas de la carte au 1/10 000e du massif. Le parallélisme des axes optiques des chambres a été réalisé à chaque prise de vues par visées réciproques à 10″ d'arc près.

Les prises de vues ont été faites deux fois par jour, à 10 h et à 16 h, avec l'aide bénévole de M. Gilbert Bompeix.

J'ai effectué personnellement l'ensemble des opérations de restitution des couples de clichés après avoir dû établir des formules de calcul un peu différentes des formules classiques car j'utilisais pour les prises de vues *simultanées* des chambres métriques de distances focales différentes.

Toutes les photographies embrassent, outre le tronçon étudié, le versant droit de la vallée glaciaire où j'ai pu choisir des repères rocheux : la constance des coordonnées de ceux-ci sur les clichés m'assure que les déplacements enregistrés pour la glace ne résultent pas d'erreurs techniques et représentent des déplacements vrais.

Pour une étude glaciologique, il importe d'enregistrer non seulement les déformations du glacier mais de préciser en grandeur et direction les déplacements du plus grand nombre de points possible, matérialisés par des repères.

Ceux-ci ont été rendus solidaires du glacier par une implantation dont le détail sortirait du cadre de cette Note et dont il suffit de dire qu'ils sont demeurés verticaux, ont fait corps avec la glace en chacun des points considérés et ont constitué des témoins au sens physique du terme, témoins qui ont voyagé avec la couche superficielle de glace.

Les conditions matérielles réalisées permettent d'obtenir selon les axes des X, des Y et des Z, définis par la base, les coordonnées du centre géométrique de chaque repère avec une approximation qui, pour un témoin rapproché, situé à 450 m, est de 0,02 m et, pour les témoins éloignés, reste inférieure à 0,10 m. La méthode et l'équipement employés nous ont donc assuré la possibilité d'effectuer toutes les mesures de déplacement des repères avec une précision qui ne paraît pas avoir été obtenue jusqu'ici dans l'analyse des mouvements de la glace du glacier.

Les prises de vues se sont échelonnées du 31 juillet au 22 septembre 1954 et leur cadence ne fut interrompue que par les très mauvais temps.

Sept repères ont pu être implantés et répartis sur une surface de 10 ha environ. J'ai, en définitive, abouti aux résultats suivants :

1° La projection horizontale du trajet de chaque repère n'est pas, comme on pouvait le penser, à peu près rectiligne. Les positions enregistrées à chaque prise de vues se situent sur une ligne brisée complexe; le chemin parcouru réel doit vraisemblablement être une courbe sinueuse enveloppe de la ligne brisée.

2° L'analyse de ces trajectoires fait apparaître des périodes d'accélération qui alternent assez régulièrement avec des périodes de ralentissement du mouvement.

3° Certaines trajectoires font ressortir quelques retours momentanés en arrière des repères.

Durant la période considérée et sans tenir compte de ces sinuosités, les déplacements moyens entre le point de départ et le point d'arrivée s'échelonnent entre 9,5 et 12,9 m, soit de 17,6 à 23,8 cm par 24 h.

Ainsi, dans une zone transversale d'une dizaine d'hectares, avons-nous pu mettre en évidence, au lieu de l'image classique d'un écoulement régulier et sensiblement rectiligne du glacier, des déplacements complexes des particules de glace superficielle, déplacements dont l'allure générale reste comparable mais non identique pour chacun des repères utilisés.

PHYTOPHYSIOLOGIE. — *Sur la transpiration des Graminées.*

Note (*) de M. **Joseph Sivadjian**, présentée par M. René Souèges.

A l'encontre de l'opinion générale et à l'appui d'observations anciennes, il a pu être démontré, par la technique hygrophotographique, que le Blé, ainsi que certaines autres Graminées, transpire davantage par la face supérieure des feuilles que par la face inférieure. D'autres espèces, au contraire, transpirent plus activement par la face inférieure que par l'autre face.

C'est un fait connu que les stomates se trouvent, surtout chez les Dicotylédones, sur la surface inférieure des feuilles et que, par conséquent, la transpiration de la face inférieure est beaucoup plus active que celle de la face supérieure, dite transpiration cuticulaire. Mais, en dehors de cette différence, qui caractérise la dorsiventralité des feuilles des Dicotylédones, cette dorsiventralité se caractérise encore par la structure dissymétrique du parenchyme foliaire, qui est composé d'un côté par le tissu palissadique et, de l'autre, par le tissu lacuneux. Chez les Monocotylédones, au contraire, la structure du parenchyme

(*) Séance du 19 décembre 1955.

foliaire étant symétrique, on aurait pu prévoir que la transpiration pourrait se faire avec la même intensité par les deux faces à la fois, ou, tout au moins, qu'il y aurait, conformément à la règle générale, une transpiration plus abondante par la face inférieure que par la face supérieure.

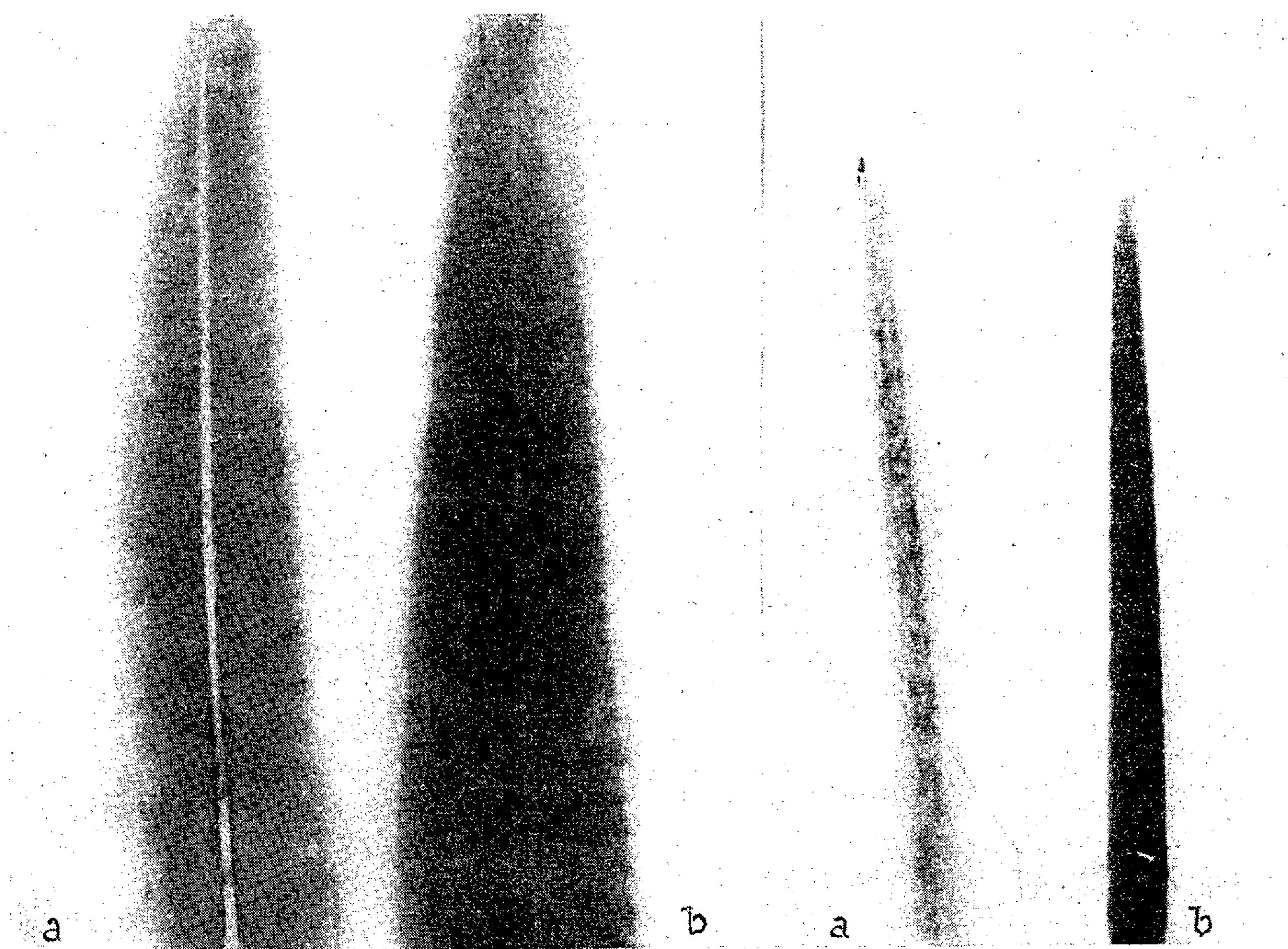


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *Zea Mays*. *a*. face supérieure; *b*. face inférieure.
Fig. 2. — *Bromus sterilis*. *a*. face inférieure; *b*. face supérieure.

Toutefois, Dehérain avait montré que la face supérieure d'une feuille de Blé avait, contrairement à la presque généralité des cas, une transpiration bien plus forte que la face inférieure.

« J'ai encore confirmé, disait-il, l'exactitude d'une ancienne observation de Guettard, qui a remarqué que la partie supérieure des feuilles (de Blé), la partie dure et lisse, est celle qui évapore le plus d'eau; on sait, d'après les travaux de M. Boussingault, que ce sont celles qui décomposent la plus grande quantité d'acide carbonique (¹). »

Ce fait avait été contesté par Bürgerstein, dans sa Monographie sur la transpiration des plantes : « Les feuilles de Blé transpirent, d'après Dehérain,

(¹) *Comptes rendus*, 69, 1869, p. 381.

écrit-il, d'une façon plus intense par la face supérieure que par la face inférieure, ce qui n'est pas probable, car les stomates de ces feuilles ne se trouvent qu'à la face inférieure (2). »

Dehérain attribuait cette forte transpiration de la face supérieure à la richesse en chlorophylle des tissus sous-jacents, par rapport aux tissus de la face inférieure.

Or, ayant eu l'occasion d'étudier sur les feuilles panachées le rôle joué par la chlorophylle dans la transpiration (3) et appelé par P. Van Tieghem chlorovaporisation (4), nous avons voulu vérifier ce rôle également chez le Blé par la technique hygrophotographique utilisée dans les cas précédents.

Nous avons constaté que si, après avoir sectionné transversalement une feuille de Blé, nous appliquons côte à côte ces deux moitiés sur une plaque hygrophotographique, la face supérieure de l'une tournée vers celle-ci, ainsi que la face inférieure de l'autre, la transpiration de la face supérieure impressionne la plaque bien plus fortement que celle de la face inférieure, ce qui confirme l'observation de Dehérain et de Guettard relative au Blé, alors que la guttation se produit sur le côté dorsal. Nous avons étendu ensuite ces recherches à d'autres Graminées, ainsi qu'à quelques autres Monocotylédones, en étudiant comparativement, soit les deux moitiés d'une même feuille, soit deux feuilles différentes mais aussi identiques que possible, et recueillies, soit à l'ombre, soit en plein soleil. Nous avons remarqué alors que ces plantes se divisaient en deux groupes, suivant que c'était la transpiration de la face supérieure qui était prédominante ou inversement.

Voici donc une liste, encore trop incomplète, des plantes étudiées.

Kœleria cristata..........	Transpire	davantage	par la face supérieure.
Avena sativa.............	»	»	»
Blé......................	»	»	»
Agropyrum repens........	»	»	»
Glyceria aquatica.........	»	»	»
Bromus sterilis...........	»	»	»
Hordeum sativum.........	»	»	»
Hordeum murinum.......	»	»	»
Sparganium ramosum.....	»	»	»
Zea Mays................	Transpire	davantage	par la face inférieure.
Digitaria sanguinalis......	»	»	»
Hemerocallis fulva........	»	»	»
Poa annua...............	»	»	»

(2) *Die Transpiration der Pflanzen*, 1, 1904, p. 32.

(3) J. Sivadjian, *Science*, 117, 1953, p. 606,

(4) *Bull. Soc. botanique Fr.*, 33, 1886, p. 152.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide iodo-acétique sur le mouvement des tiges volubiles.* Note de M. **Lucien Baillaud**, présentée par M. Raoul Combes.

Des tiges volubiles de *Polygonum baldschuanicum* Regel, détachées de la plante et plongées par leur base dans des solutions d'acide iodo-acétique, ont été affectées d'un ralentissement très net de leur mouvement pour des solutions M/30, M/100 et M/300.

L'étude de l'action de facteurs externes sur le mouvement des tiges volubiles nous a montré que la période de la révolution est soumise à un coefficient thermique élevé ([1]) qui parle en faveur d'un phénomène essentiellement chimique. Nous avons donc tenté d'aborder l'étude chimique de la circumnutation; nous allons décrire ici quelques expériences au cours desquelles une modification du mouvement révolutif semble avoir été provoquée par des solutions d'acide iodo-acétique, inhibiteur bien connu de certaines diastases telles que le coenzyme A, la triosephophate-déshydrogénase et la malicodéshydrogénase ([2]), ([3]).

Compte tenu de la masse moléculaire égale à 186 de l'acide iodo-acétique, nous en avons préparé des solutions aqueuses aux concentrations de : 1/30e, 1/100e, 1/300e, 1/1000e, 1/3000e et 1/10000e de molécules-grammes par litre.

Nous avons expérimenté sur des tiges volubiles de *Polygonum baldschuanicum* Regel, de la façon suivante : des tiges vigoureuses étaient sectionnées à une cinquantaine de centimètres de leur sommet; leur extrémité inférieure était d'abord placée dans l'eau ordinaire : dans une enceinte close, à une température constante de 26° C, nous observions alors leur mouvement révolutif normal et nous déterminions la période et la trajectoire de ce mouvement. Puis, à l'eau, nous substituions l'une de nos solutions d'acide iodoacétique, tout en continuant l'observation du mouvement (toujours à 26°).

Avec les concentrations M/1000, M/3000 et M/10000, nous n'avons pas remarqué de modification nette du mouvement. Une tige animée d'un mouvement de période égale à 100 mn, traitée par une solution M/30 a subi, 2 h 45 mn plus tard, un ralentissement de plus en plus marqué (un déplacement angulaire de 90° environ s'effectuant en 1 h); après 5h 15mn le sommet s'est immobilisé, sans s'être sensiblement éloigné de sa trajectoire normale. Une tige de période égale à 90 mn, traitée par une solution

---

([1]) L. Baillaud, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1986.
([2]) F. Eberhardt, *Z. Botanik*, 40, 1952, p. 332-339.
([3]) P. Chouard et P. Poignant, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 103.

centinormale d'acide iodo-acétique, est déjà nettement ralentie 2 h 45 mn après l'immersion de la base de la tige dans la solution (une révolution complète exige alors 150 mn); un arrêt s'est produit après 6 h 50 mn, la trajectoire ayant progressivement diminué d'amplitude. Avec la concentration M/300, un ralentissement n'est apparu qu'après 3 h 15 mn dans un cas, 3 h 20 mn dans un autre; au cours des 7 h qui ont suivi la mise en place de la solution, nous n'avons pas observé d'arrêt du mouvement, mais l'amplitude de la trajectoire diminuait nettement.

Dans nos conditions d'expérience, le traitement par l'acide iodo-acétique n'a été suivi d'une modification du mouvement révolutif qu'après quelques heures (ce délai correspond sans doute, au moins en partie, au temps mis par la solution à monter dans la tige et à atteindre la zone d'élongation). Il semble qu'aux concentrations M/30, M/100 et M/300 le poison entraîne un ralentissement du mouvement en diminuant la vitesse angulaire du déplacement de la zone d'élongation maximale autour de l'axe de la tige.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de pseudo-trachéides dans le bois secondaire de quelques Bruniacées.* Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Dans le xylème de diverses Bruniacées, s'observent des files verticales de parenchyme ligneux sclérifié, effilées, se composant de deux à quatre éléments dont les faces sont munies de ponctuations aréolées, étirées ou elliptiques. Il s'agit de « pseudo-trachéides », particularité histologique, encore peu connue chez les Angiospermes, qui peut être considérée comme une survivance archaïque.

La disposition des constituants du parenchyme ligneux des Bruniacées n'avait fait l'objet d'aucune description détaillée. Ce sujet impliquait de nouvelles recherches.

Dans le bois secondaire des tiges de quelques espèces, nous avons observé, en coupe longitudinale, des éléments de parenchyme ligneux sclérifié, lesquels forment des files verticales effilées aux extrémités; chacune de ces files se compose de deux à quatre cellules allongées dont les faces sont munies de ponctuations aréolées tantôt étirées (type scalariforme), tantôt elliptiques à fentes parallèles ou entrecroisées ne touchant pas le pourtour de l'aréole. Lorsque ces ponctuations sont elliptiques, elles se disposent fréquemment en deux ou trois rangées sur la même face.

Ces files verticales d'éléments de parenchyme sclérifié atteignent une longueur de 350 à 650 μ sur une largeur de 15 à 22 μ. Leurs cloisons transversales lignifiées et creusées de petits pores, sont quelquefois horizontales,

(*) Séance du 19 décembre 1955.

disposées perpendiculairement à l'axe; mais souvent elles s'inclinent par rapport aux parois longitudinales et deviennent fortement obliques; en ce dernier cas, elles peuvent soit rester droites et planes (*fig.* 1 A), soit se plisser et affecter une forme plus ou moins ondulée (*fig.* 1 B).

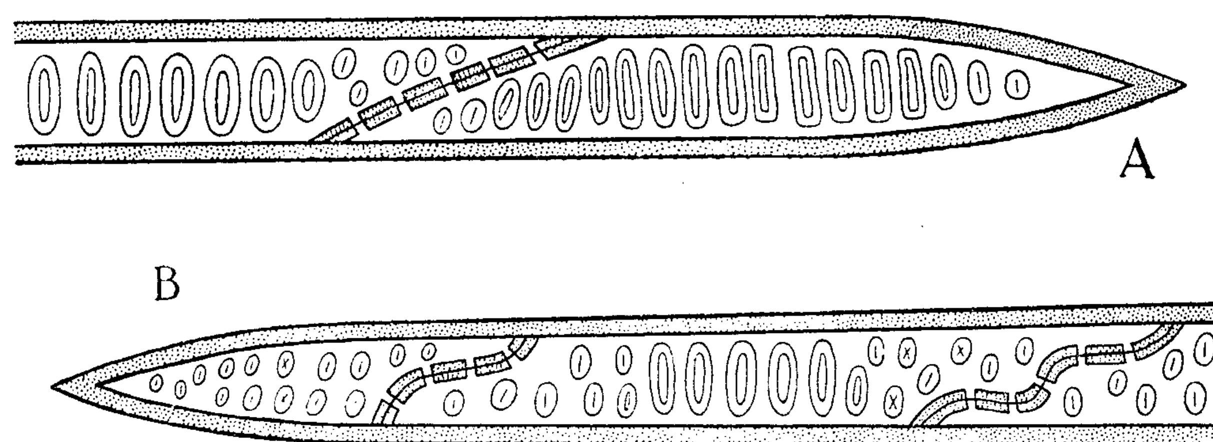


Fig. 1 (schématique). — Portions de pseudo-trachéides de *Brunia lævis*. En A, une cloison fortement oblique. En B, deux cloisons sinueuses et ondulées.

De telles files verticales d'éléments lignifiés à ponctuations aréolées présentent un aspect morphologique semblable à ces « pseudo-trachéides » signalées par nous précédemment dans le bois secondaire du *Degeneria vitensis* I. W. Bailey et A. C. Sm. (¹). Aussi, les désignerons-nous sous le même terme. Les « pseudo-trachéides » des Bruniacées diffèrent toutefois de celles du *Degeneria* par deux caractères : 1° elles se composent seulement de deux à quatre éléments superposés; 2° les cloisons sont souvent fortement obliques, parfois plissées.

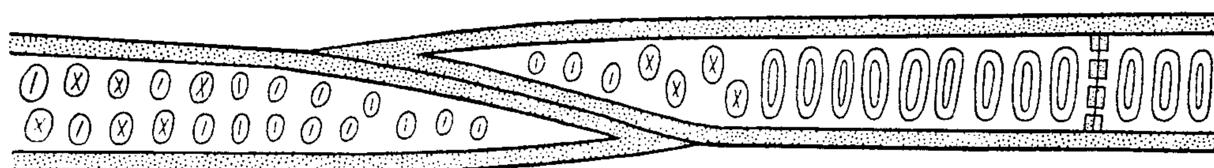


Fig. 2 (schématique). — Portions terminales de deux pseudo-trachéides superposées (même espèce). *A droite*, une cloison disposée horizontalement.

C'est chez le *Brunia lævis* Thunb. que ces « pseudo-trachéides » sont le plus richement représentées, juxtaposées ordinairement aux fibres trachéides, par places, aux rayons médullaires; elles se trouvent toujours au voisinage des vaisseaux. Dans cette espèce, on voit fréquemment 2 ou 3 pseudo-trachéides qui se superposent; mais cette superposition ne se continue pas sur de grandes longueurs comme chez le *Degeneria*.

De semblables pseudo-trachéides se rencontrent aussi chez l'*Audouinia capitata* Brongn., le *Tittmannia laxa* Presl., le *Brunia stavioides* Sond., le *Staavia globosa* Sond. Mais, chez ces espèces, les pseudo-trachéides sont moins nombreuses que chez le *Brunia lævis* Thunb. et elles ne tendent guère à se superposer.

(¹) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1122.

Ces pseudo-trachéides se rapprochent morphologiquement de ces éléments observés par H. P. Brown, A. J. Panshin et C. C. Forsaith [2] dans le bois du *Larix occidentalis* Nutt. et décrits par ces auteurs sous l'expression de « trachéides en cordon ». Il s'agit ici encore de trachéides cloisonnnées; mais elles se distinguent de celles de Bruniacées par leurs cloisons disposées toujours à angle droit, perpendiculairement aux parois longitudinales; elles en diffèrent aussi par la forme circulaire des aréoles ainsi que leurs ouvertures.

M. J. F. Leroy [3] a vu de semblables trachéides cloisonnées dans le bois du *Picea excelsa* L.; il les nomme « trachéides de transition ». Elles peuvent en effet être considérées comme des intermédiaires, des éléments de transition entre les véritables trachéides et les cellules de parenchyme ligneux dépourvues d'aréoles.

La présence de telles « pseudo-trachéides » dans le bois secondaire des Bruniacées, constitue une particularité histologique laquelle semble rare et encore peu connue chez les Dicotylédones. Leur analogie avec les « trachéides en cordon » des Conifères nous amène à les considérer comme une survivance archaïque laquelle se retrouvera sans doute à l'état de vestige ancestral chez d'autres familles d'Angiospermes.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les lipides des semences d'*Euphorbia hiberna *L. et spécialement l'acide myristique.* Note (*) de M. **René Salgues**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les graines d'*Euphorbia hiberna* L. contiennent 33 % d'une huile constituée par des acides gras liquides (oléique, 76; linoléique, 24) et solides (palmitique, stéarique, myristique, celui-ci dominant), sans oxyacides.

Euphorbia hiberna L. est une des plus belles espèces d'Euphorbes de la flore française. Elle appartient à certaines formes de haute altitude de l'Association du Hêtre. Nous avons pu la recueillir en abondance dans la région élevée de l'Aubrac qui s'étend du Nord-Ouest de la Lozère au Nord-Est de l'Aveyron. Elle n'a aucun emploi; elle est dédaignée du bétail; son latex n'est pas utilisé pour la capture frauduleuse du poisson, ainsi que nous l'avons vu en Europe centrale. Nous étudierons ultérieurement ce latex.

Les graines sont grisâtres; leur tégument est lisse. Elles sont plutôt grosses (100 pèsent 0,9726 g alors que 100 d'*E. nicæensis* pèsent 0,2033 g

---

(2) *Textbook of wood Technology*, 1, *The minute structure of Coniferous woods*, M. C. Graw-Hill Book Company, New-York, Toronto, London, 1949.

(3) Communication par l'auteur d'un travail non encore publié.

(*) Séance du 19 décembre 1955.

et 100 d'*E. exigua*, 0,0187 g). La décortication en est difficile, au point que nos essais chimiques portent sur l'intégralité de la semence.

L'amande ne fait pas corps avec le tégument séminal mais la séparation en est peu aisée; toutefois, en moyenne, 100 g de graines contiennent 86 g d'amandes, 14 g de périsperme. Le goût en est violemment âcre, mais l'ingestion de deux graines n'est suivie d'aucun effet vésicant.

Les semences grossièrement triturées ont été épuisées, dans une allonge de Vigreux, au moyen d'éther de pétrole. Il y a eu quatre épuisements par le même solvant et l'huile obtenue à partir de chacun d'eux n'a différé que par une acidité libre croissante: 1,4, 2,9, 3,6, 4,4, exprimée en pour-cent d'acide oléique. Les huiles extraites ont été rassemblées et, analysées par les méthodes habituelles, ont donné : d_{15}, 0,9210; ind. sapon., 180; ind. iode, 98; ind. acétyl, 3. Le rendement est de 33,2 g % de graines mises en épuisement.

Le tourteau, exprimé à faible pression, laisse sourdre un liquide fortement visqueux orangé-brunâtre de d_{15} 0,942; acid. en ac. oléique, 16,3; ind. sapon., 144; ind. iode, 89; ind. acétyl, 18.

L'indice de réfraction (n_D 15° C) de l'huile extraite de la graine par épuisement est de 1,4715; le point de congélation — 14° C. La viscosité (appareil de Baume et Vigneron) est de 0,528 à 25° C, de 0,716 à 100° C. Pour ces trois caractères physiques, nous n'avons relevé aucune différence quelle que soit la nature du liquide d'épuisement : ligroïne, benzène, éther sulfurique. L'insaponifiable a été séparé par épuisement de l'huile avec de l'alcool éthylique à 96°; la partie cristallisée en fines aiguilles a été acétylée à l'ébullition. Elle a donné un acétate de phytostéryle qui, purifié par cinq cristallisations dans l'alcool absolu, a pour F 124° C. Les résènes brunâtres abandonnées par ascension capillaire sur les parois du vase, au cours du traitement de l'insaponifiable par l'éther de pétrole, correspondent à 0,4 % de la quantité d'huile analysée. Les rapports phytostérol/résènes sont sensiblement 1 : 3.

Les acides gras totaux ont été dissous dans l'acétone à froid et la solution, congelée. Après filtration, les acides liquides isolés, traités par bromation, ont été épuisés par l'éther qui solubilise le dérivé bromé de l'acide oléique; le résidu a fourni du tétrabromure de linoléyle cristallisé F 115° C. Après calcul, le pourcentage des acides gras liquides s'établit à 76 ac. oléique, 24 ac. linoléique, sans ac. linolénique.

Les solutions acétoniques d'acides gras saturés, soumises à des cristallisations successives, ont permis d'identifier les acides stéarique F 69°, palmitique F 62° et myristique F 54°. Celui-ci existe dans les eaux-mères à l'état presque pur, sans trace des acides précédents, si le nombre de cristallisations dans l'acétone, puis l'alcool anhydre, est suffisamment poussé. Calculé, il représente 66 % des acides solides. Sa véritable nature

ne fait aucun doute, prouvée par son point d'ébullition, les points de fusion et d'ébullition de ses éthers méthylique et éthylique. Soumis à la distillation fractionnée, les esters éthyliques des acides gras passent entre 200 et 225° C, sous 16 mm. Ils confirment par leurs P. M. et indices d'iode la constitution de l'huile : oléate et linoléate d'éthyle, $\pm$ 220°; stéarate, palmitate et myristate d'éthyle, $\pm$ 212°. L'éventualité de la présence d'un acide-alcool analogue aux acides ricinoléique et dioxystéarique est exclue.

PHYSIOLOGIE. — *Mode d'action de l'aurothioglucose et régulation glucostatique de la nutrition*. Note de MM. **Jean Mayer** et **Norman B. Marshall**, présentée par M. André Mayer.

Une injection d'aurothioglucose administrée à des souris à la dose de 1 mg par gramme de poids corporel (dose mortelle pour 50 % des animaux) provoque l'hyperphagie et une extrême obésité chez près de la moitié des animaux qui survivent à cette injection. L'aurothiomalate, quoique semblable à l'aurothioglucose par sa teneur en or, son poids moléculaire et sa toxicité générale ne cause pas l'hyperphagie et l'obésité (1). L'obésité induite par l'aurothioglucose est identique, du point de vue métabolique à l'obésité hypothalamique (résultant de la destruction électrolytique des noyaux ventromédiaux), récemment produite et décrite chez les souris (2), (3).

Cette identité a amené à envisager la possibilité d'une action de l'aurothioglucose par l'intermédiaire de lésions hypothalamiques, malgré le fait qu'un certain nombre d'auteurs n'aient pas vu de lésions (4), (5), (6) après son administration. Ce nouvel examen révéla la présence de lésions chez les animaux ayant reçu une injection d'aurothioglucose (7). La méthode employée fut la suivante : cinq groupes d'animaux furent examinés : un groupe témoin, un groupe ayant reçu de l'aurothioglucose 24 à 72 h avant d'être sacrifiés, un groupe d'animaux ayant reçu de l'aurothioglucose trois mois avant d'être sacrifiés et qui étaient devenus obèses, un groupe

(1) N. B. Marshall et J. Mayer, *Amer. J. Physiol.*, 178, 1954, p. 271.

(2) J. Mayer, R. G. French, C. Y. Zighera et R. J. Barnett, *Amer. J. Physiol.*, 182, 1955, p. 75.

(3) J. Mayer et C. Y. Zighera, *Experientia*, 21, 1955, p. 358.

(4) G. Brecher et S. H. Waxler, *Proc. Soc. Exp. Biol. Méd.*, 70, 1949, p. 489.

(5) J. A. Owen Jr, W. Parson et K. R. Crispell, *Metabolism*, 2, 1953, p. 362.

(6) R. H. Drachman et J. Tepperman, *Yale J. Biol. Med.*, 26, 1954, p. 394.

(7) N. B. Marshall, R. J. Barnett et J. Mayer, *Proc. Soc. Exp. Biol. Méd.*, 90, 1955, p. 240.

d'animaux qui avaient également reçu une injection d'aurothioglucose trois mois auparavant mais qui n'étaient pas devenus obèses, et un groupe ayant reçu une dose de 1 mg par gramme de poids corporel d'aurothiomalate 24 à 72 h avant d'être sacrifiés. Tous les animaux auxquels on avait très récemment administré une injection d'aurothioglucose ont présenté à l'examen histologique des lésions hypothalamiques étendues : hémorragies diffuses ou localisées, œdèmes et dégénération de cellules à des degrés variés. Dans tous les cas, ces lésions touchaient à la région ventromédiale ou étaient localisées dans cette région. Aucune lésion hypothalamique ne fut observée chez les animaux qui avaient reçu de l'aurothiomalate, ou chez les animaux ayant reçu une injection trois mois avant l'autopsie qui n'étaient devenus obèses. Chez les animaux obèses on observait une diminution très marquée du nombre des neurones dans la partie ventrale de l'hypothalamus.

Pour préciser la spécificité des observations faites lors de cette première série expérimentale on injecta à des groupes (de 50 à 100 souris chacun) du thiosulfate mixte d'or et de sodium (doses de 0,5 et 1 mg par gramme de poids corporel) et d'aurothioglucoanilide (doses de 0,80, 1,50 et 3 mg par gramme de poids corporel). Ces composés se sont révélés aussi inactifs que l'aurothiomalate en ce qui concerne la production d'hyperphagie et d'obésité.

Chez le Rat, l'aurothioglucose ne produit pas d'obésité mais il est beaucoup plus toxique que chez la Souris (ce semble être une propriété générale de tous les composés de l'or). A la dose qui induit l'obésité chez la Souris, l'aurothioglucose tue tous les animaux dans les trois jours qui suivent l'injection. Si l'on sacrifie des rats ayant reçu 1 mg d'aurothioglucose par gramme de poids corporel 24 h après l'injection, on s'aperçoit qu'eux aussi présentent des lésions hypothalamiques dans les régions périventriculaires et ventromédiales. Il semble donc que seule la toxicité générale de l'aurothioglucose empêche l'hyperphagie de se manifester chez le Rat.

Enfin, si l'on administre simultanément à des souris de l'aurothioglucose et une dose de 2 mg de thioglucose de sodium par gramme de poids corporel, on les protège contre les lésions hypothalamiques et l'obésité.

Des travaux antérieurs avaient amené à formuler une théorie « glucostatique » de la régulation de l'appétit ([8]), ([9]), ([10]), selon laquelle les noyaux ventromédiaux de l'hypothalamus seraient des « glucorécepteurs », sensibles à la glycémie dans la mesure dans laquelle la glucose traverse les membranes cellulaires (glycémie « effective » mesurée par la différence

([8]) J. Mayer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 652.
([9]) J. Mayer, *Physiol. Rev.*, 33, 1953, p. 472.
([10]) J. Mayer, *Nut. Abstr. and Rev.*, 25, 1955, p. 597.

artérioveineuse, ou par les variations de la phosphémie [11] et agissant comme frein, directement ou par l'intermédiaire de relais corticaux, sur les centres hypothalamiques antérolatéraux qui sont les centres activateurs de la prise alimentaire [12]. Il a été démontré depuis, que, de fait, chez les rats mis au jeûne, la région qui contient ces centres est plus réceptive au glucose et au phosphate que d'autres parties de l'hypothalamus [13].

Les résultats présentés dans cette Note confirment l'idée que la région ventromédiale de l'hypothalamus qui règle l'ingestion alimentaire est « glucoréceptrice ». L'or semble pénétrer dans les cellules (qu'il lèse ou détruit) lorsqu'il est lié au glucose, mais n'a pas d'effet sur cette région s'il est lié à des composés où le glucose ne fait pas partie de la molécule. Le thioglucose de sodium empêche cette réaction, probablement par compétition due à sa ressemblance structurelle. Le fait que les souris ayant jeûné pendant 24 h (et dont la glycémie est la moitié de celle de souris ayant libre accès à leur nourriture) sont plus sensibles à l'action de l'aurothioglucose [6] milite en faveur de cette interprétation « glucostatique » des phénomènes observés.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la régularité d'évolution des poids relatifs de divers organes et tissus au cours de la croissance du Lapin.* Note (*) de M. **Josef Hrachovec**, présentée par M. Léon Binet.

La courbe des poids *relatifs* des divers organes au cours de la vie présente une partie ascendante, un *maximum* à une époque différente pour chaque organe et une partie descendante bien que la courbe de leurs poids *absolus* soit superposable à la courbe de croissance de l'animal. L'ordre de classement des organes d'après l'époque où leur poids relatif est maximum, est le même chez le Lapin que chez l'Homme.

L'étude des modifications de la composition chimique des divers organes et tissus du Lapin, en fonction de l'âge, nous a amené à suivre parallèlement leur croissance pondérale. Nous étudierons ici les organes et les tissus qui sont représentatifs des divers types de croissance que nous avons rencontrés : cerveau, foie, poumons, reins, estomac, muscle, tissu adipeux périrénal; l'expression logarithmique du temps permet de représenter l'ensemble des mesures sur une même figure.

Sur les figures 1, 2 et 3 on voit que le poids relatif (poids de l'organe exprimé en pour-cent du poids du corps) du cerveau du Lapin diminue cons-

---

(11) J. Mayer, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 63, 1954, p. 44.
(12) J. R. Brobeck, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 63, 1955, p. 44.
(13) A. Forssberg et S. Larseson, *Acta Physiol. Scand.*, 32, Suppl. 115, 1954, p. 41.

(*) Séance du 14 décembre 1955.

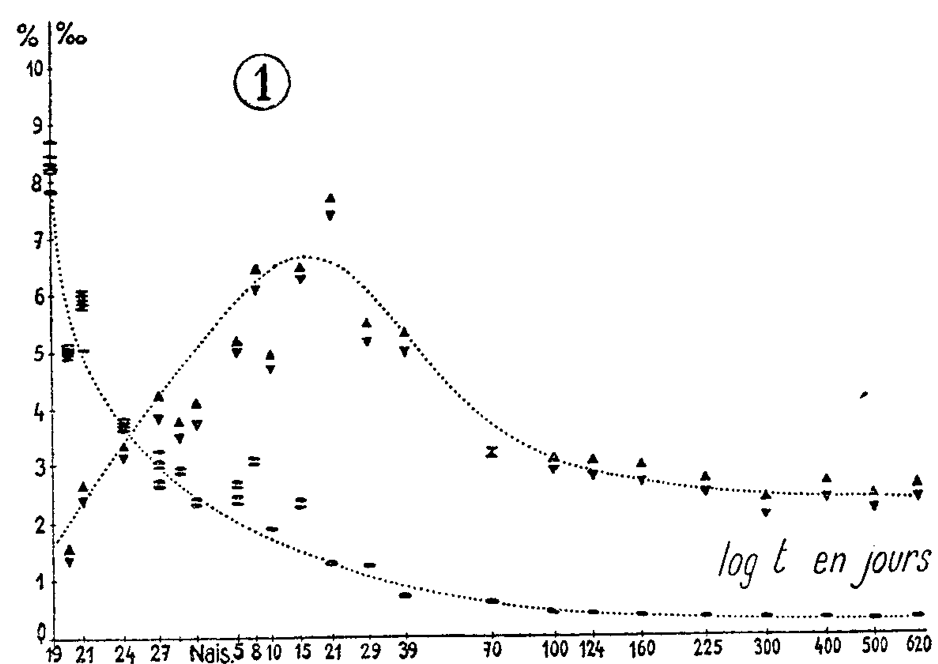


Fig. 1. — Évolution du poids relatif du cerveau (●), du rein gauche (▲) et du rein droit (▼) en fonction de l'âge en jours, exprimée en pour-cent du poids du corps pour le cerveau et en pour-mille pour les reins.

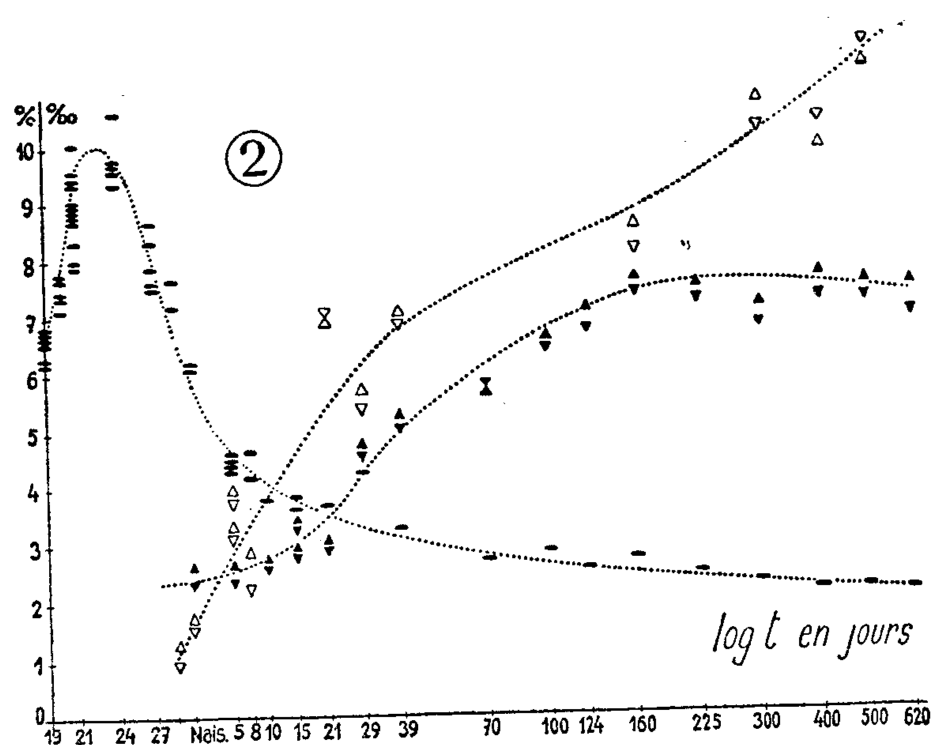


Fig. 2. — Évolution du poids relatif du foie (●), de la musculature des membres inférieurs gauche (▲) et droit (▼) et du tissu adipeux périrénal gauche (△) et droit (▽), exprimée en pour-cent pour le foie et le muscle et en pour-mille pour le tissu adipeux périrénal.

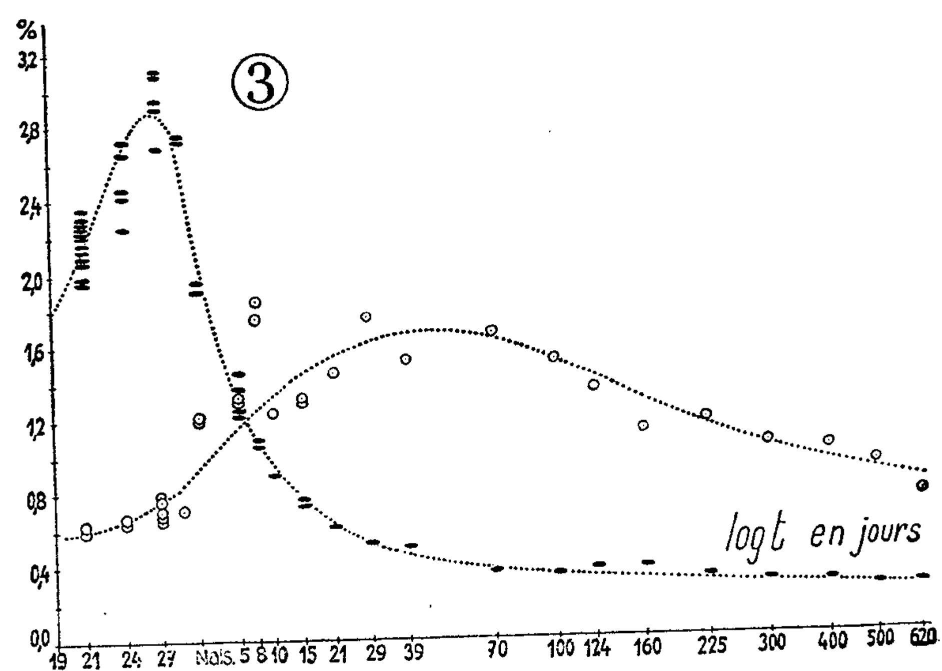


Fig. 3. — Évolution du poids relatif des poumons (●) et de l'estomac (O) en fonction de l'âge en jours, exprimée en pour-cent du poids du corps.

tamment dès le 19e jour de la vie embryonnaire; celui du foie commence par augmenter, puis passe par un maximum (9,5-10,5 %) autour du 24e jour de la vie embryonnaire, avant de diminuer ensuite jusqu'aux valeurs de l'âge adulte (2,1-2,3 %); celui des poumons présente son maximum vers le 27e jour de la vie embryonnaire; celui des reins entre 2 et 4 semaines après la naissance. Plus ce maximum est précoce, plus les pentes de la courbe sont accusées (foie, poumons) et, réciproquement, plus il est tardif plus la courbe est étalée (reins, estomac). Le poids relatif de l'estomac passe par un maximum 5 à 10 semaines après la naissance, celui de la musculature du membre inférieur fait de même après la puberté et celui du tissu adipeux périrénal atteint son maximum seulement à l'âge adulte.

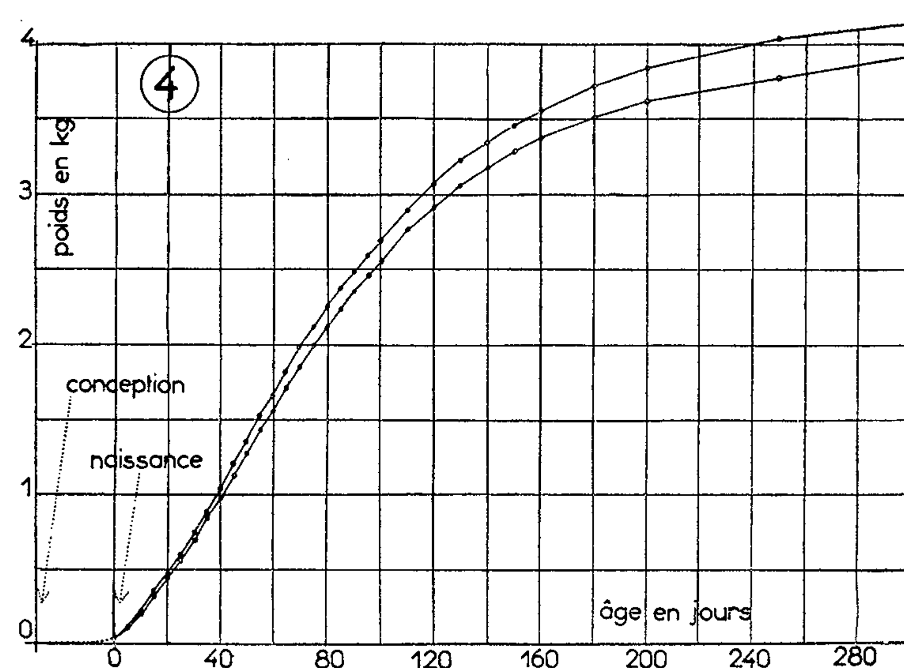


Fig. 4. — Courbes individuelles de croissance de deux lapins d'une même portée.

Mais, si l'on représente, en valeur absolue, la croissance pondérale de l'un ou de l'autre organe en fonction de l'âge, ces « maxima » disparaissent; on est alors en présence de courbes de croissance asymétriques en « S », tout à fait *superposables* à la courbe de croissance de l'animal entier (*fig.* 4) et autour desquelles le poids de chaque organe présente souvent des variations suivant les conditions physiologiques de l'animal. Pour cette raison nous considérons que la diminution du poids relatif des nombreux organes avec l'âge, soulignée par divers auteurs [1], n'est pas, à elle seule, une preuve suffisante d'involution, d'hypoplasie ou d'atrophie.

Divers auteurs, ayant étudié la croissance des organes en fonction de l'âge, ont aussi établi que leurs poids relatifs atteignaient une valeur maxima à des époques différentes pour chaque organe [2]; cette observation a même été faite avec les glandes endocrines (hypophyse, thyroïde, surrénales) [3]. Nous avons

(1) V. Korenchevsky, *J. Pathol. Bacteriol.*, 54, 1942, p. 13-24.
(2) C. M. Jackson, *Amer. J. Anat.*, 9, 1909, p. 119-165.
(3) M. Lucien et A. George, *C. R. de l'Assoc. Anat.*, 22, 1927, p. 176-183.

également constaté que les poids relatifs d'autres organes (rate, cœur, œil, etc.) et parties du corps (membres supérieurs, tissu adipeux interscapulaire, humérus, omoplate, fémur, etc.) présentent aussi, en fonction de l'âge, des valeurs maxima se situant à une époque de vie différente, suivant chaque organe, tissu ou partie du corps.

Ainsi, chez le Lapin, nous pouvons classer les organes dans l'ordre des maxima de leur poids relatif; ceci nous donne quelque chose de tout a fait comparable à ce que Jackson ([2]) à établi chez l'embryon humain, où les poids relatifs maxima du cerveau, du foie, des poumons et des reins se situent respectivement vers le 2e mois, à la fin du 3e mois, vers le 4e mois et entre les 7e et 8e mois. Cette concordance nous fait penser que le même ordre de classement des organes en fonction de leur poids relatif pourrait se retrouver aussi chez d'autres Mammifères.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Rapport entre la vitesse de déplacement et l'intensité du stimulus dans le comportement acoustico-sexuel de la femelle d'*Ephippiger bitterensis (*Tettigoniidæ*). Note (*) de MM. **René-Guy Busnel** et **Bernard Dumortier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La phonotaxie naturelle que déclenche le chant des mâles d'*Ephippiger bitterensis* (Tettigoniidæ) chez les femelles de la même espèce, semble soumise à l'application de la loi de Weber-Fechner.

Nous avons précédemment décrit l'attraction que provoque le chant du mâle sur les femelles des Orthoptères du genre *Ephippiger* ([1]).

Pour compléter ces données qualitatives, nous avons essayé d'obtenir des résultats chiffrés concernant les différentes grandeurs mesurables dans cette phonotaxie.

Protocole expérimental. — Les expériences ont porté sur l'espèce *Ephippiger bitterensis*. Elles ont été faites à Palavas-les-Flots (Hérault) en août. Les femelles sexuellement sensibles, état se traduisant par une phonotaxie positive ([2]) aux stridulations des mâles ou à certains stimuli acoustiques artificiels ([3]), étaient mises dans des cages individuelles à une distance de l'ordre de 15 m d'une autre cage contenant des mâles en activité sonore. Le terrain était plat, sans obstacles et couvert d'une végétation rase et clairsemée que l'on pouvait, statistiquement, considérer comme homogène.

Une femelle, préalablement testée comme sexuellement sensible ([4]), était

(*) Séance du 14 décembre 1955.

([1]) R.-G. Busnel et B. Dumortier, *C. R. Soc. Biol*,, 148, 1954, p. 1587.

([2]) R.-G. Busnel, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 123.

([3]) R.-G. Busnel et B. Dumortier, *C. R. Soc. Biol.* 148, 1954, p. 1751.

([4]) R.-G. Busnel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1477.

lâchée à un temps donné, et on jalonnait le trajet qu'elle parcourait toutes les 30 s.

Dès que la femelle avait atteint la cage des mâles, d'ailleurs après un parcours le plus souvent rectiligne, la distance séparant chaque jalon était mesurée.

Nous avons ainsi réalisé une quinzaine d'expériences dont 10 ont été analysées, certaines ayant été considérées comme non valables pour différentes raisons : soit que les mâles aient cessé de chanter, soit que la femelle ait suivi un parcours trop sinueux, soit encore qu'elle se soit arrêtée pour manger ou procéder au nettoyage des pattes ou des antennes.

Résultats. — Il ressort des mesures effectuées que l'Insecte se dirige vers la source sonore avec une vitesse qui augmente d'une façon régulière à mesure qu'il s'en rapproche.

Comparaison entre la distance parcourue pendant les 30 premières secondes et celle parcourue pendant les 30 dernières secondes.

Distance parcourue pendant			
les 30 premières secondes.	les 30 dernières secondes.	les 30 premières secondes.	les 30 dernières secondes.
50 cm	127 cm	100 cm	130 cm
56	116	90	127
50	123	105	136
124	277	100	130
60	170	123	167

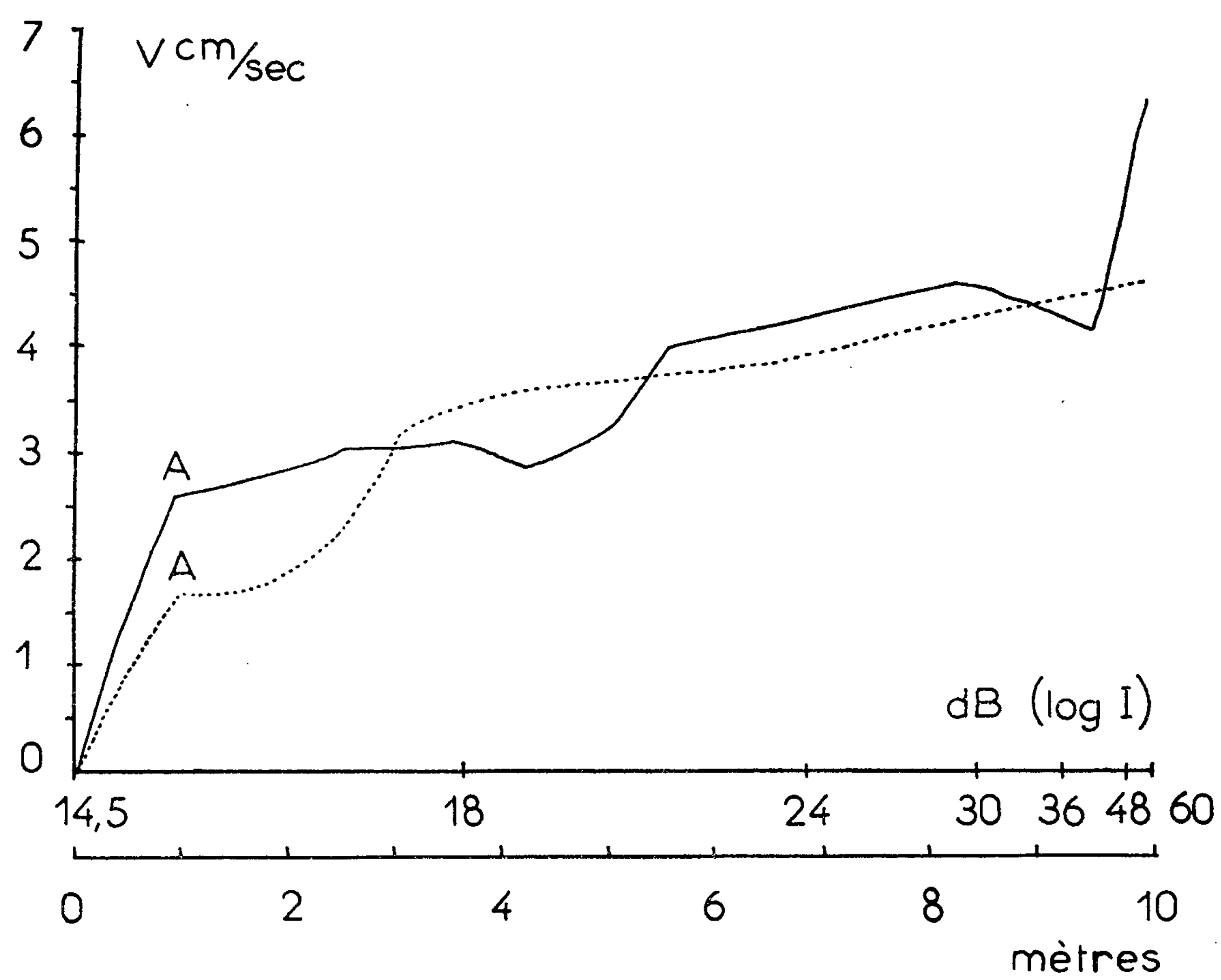
D'autre part, on admet en général qu'un son subit un affaiblissement d'intensité de 6 dB chaque fois que l'on double la distance entre la source et le point où est reçue l'onde sonore ([5]), ce qui signifie que la femelle, à mesure qu'elle avance en direction de la cage des mâles (source) reçoit une intensité acoustique de plus en plus grande. Cette augmentation d'intensité, exprimée en décibels, est de forme logarithmique.

On peut donc tracer la courbe de l'accroissement de la vitesse en fonction du logarithme de l'intensité sonore, portant la première variable en ordonnée, la seconde en abscisse.

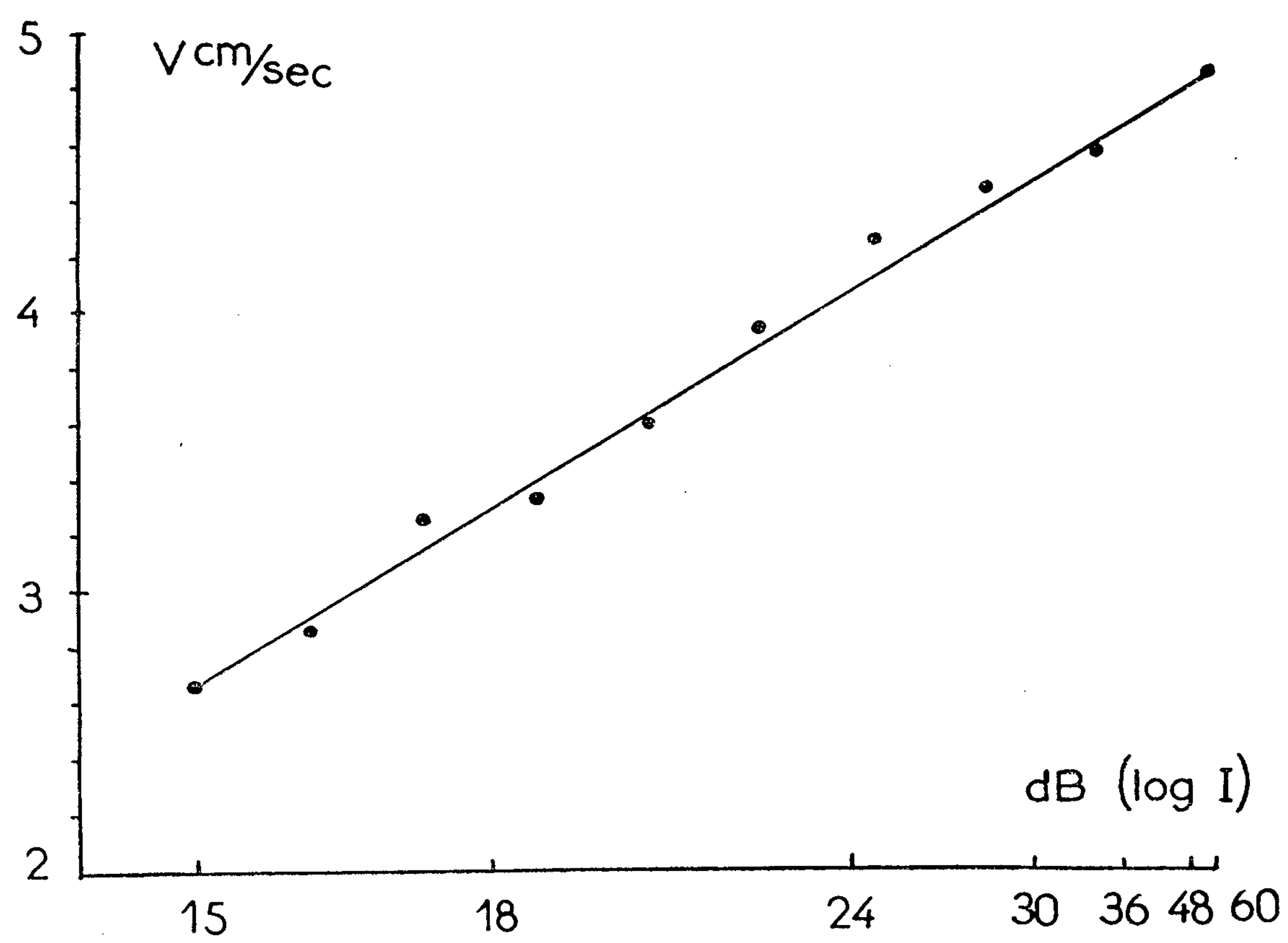
Nous donnons (graphique 2) le résultat de cette étude (moyenne de 10 expériences) qui met en évidence une variation de la grandeur de la réaction (vitesse de déplacement de la femelle en centimètre par seconde), proportion-

([5]) Dans le cas particulier de ces expériences la première mesure d'intensité est faite à 5 cm de la source (les mâles) et donne une valeur de 60 dB à 5 m, elle tombe à 20 dB. Si la femelle est lachée à 10 m des mâles, l'intensité qui lui arrive au départ est d'environ 14 dB. Mais toute ces valeurs ne sont qu'approchées, car la source sonore provenant de plusieurs mâles n'est pas ponctuelle; il y a en outre, les réverbérations de l'onde, les absorptions et les variations de la propagation dues aux microclimats.

nelle au logarithme de l'intensité du stimulus (intensité sonore en décibels). Toutefois, si l'on considère le graphique 1 qui rend compte de la vitesse réelle



Graphique 1.



Graphique 2.

de deux insectes, on notera le très notable acroissement de vitesse qui suit le départ (portion OA des tracés).

Nous n'avons pas tenu compte de cette région pour l'établissement de la vitesse moyenne, car il nous a semblé qu'elle avait une signification différente de celle attribuable au reste de la courbe, signification encore obscure du reste (brusque évasion de l'insecte emprisonné dans une cage, réaction de fuite provoquée par l'approche de la main qui retire la cage, peut-être même effet de sommation des faibles intensités sonores que reçoit l'insecte avant d'être mis en expérience). Quoiqu'il en soit, seule la partie qui fait suite à cette inflexion A nous semble significative.

En conclusion, il semble que l'on puisse considérer que ces résultats montrent grosso modo, que cette phonotaxie est soumise à la loi générale de Weber-Fechner.

NUTRITION. — *Viabilité des générations F_1 et F_2 du croisement entre Drosophiles (+ Oregon) préalablement adaptées à deux milieux nutritifs différents.* Note (*) de M[me] **Maria Valadares da Costa**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le croisement entre Drosophiles + Oregon préalablement adaptées à deux milieux nutritifs différents (milieu standard et milieu à l'autolysat de levure), on observe en F_1 et F_2 des différences de viabilité analogues à celles obtenues dans les croisements entre races géographiques (hétérosis et " breakdown ").

Nous avons précédemment montré l'influence du milieu nutritif sur le taux de ponte de *Drosophila melanogaster*. Il nous a semblé intéressant d'étendre ces investigations à la viabilité de la descendance après croisement entre géniteurs adaptés à des niveaux nutritifs différents. Nous rappelons la composition des deux milieux de culture utilisés. Le milieu A correspond au milieu standard classique : eau 1000 cm^3, sucre 128 g, farine de maïs 100 g, agar-agar 20 g, ensemencé avec de la levure vivante (levure de boulangerie). Le milieu B contient en outre 10 % d'autolysat de levure. Nous avons élevé des Drosophiles (souches + Oregon génétiquement contrôlée) pendant 18 générations sur milieu B et avons croisé dans les deux sens les mouches de cette culture avec des mouches de la même souche élevées depuis toujours sur milieu A. Des lots de 10 tubes contenant chacun 4 cm^3 des milieux nutritifs respectifs reçoivent 50 larves à peine écloses par tube. Les essais ont porté sur un total de 11 000 larves. On mesure la viabilité en F_1 et en F_2 d'après le pourcentage des larves ayant atteint le stade adulte. En F_2 nous refaisons de plus le test de viabilité des progéniteurs (P'_2 et P'_2). Nos résultats sont rapportés dans les figures 1 et 2.

(*) Séance du 19 décembre 1955.

La présence d'autolysat de levure dans le milieu de culture favorise toujours la viabilité. En F_1, celle-ci est de 21 et 26 % si l'on cultive les larves sur milieu A standard (F'_1); elle s'élève à 57 % si l'on utilise le milieu B à autolysat de levure (F''_1). Par rapport aux parents, il y a une

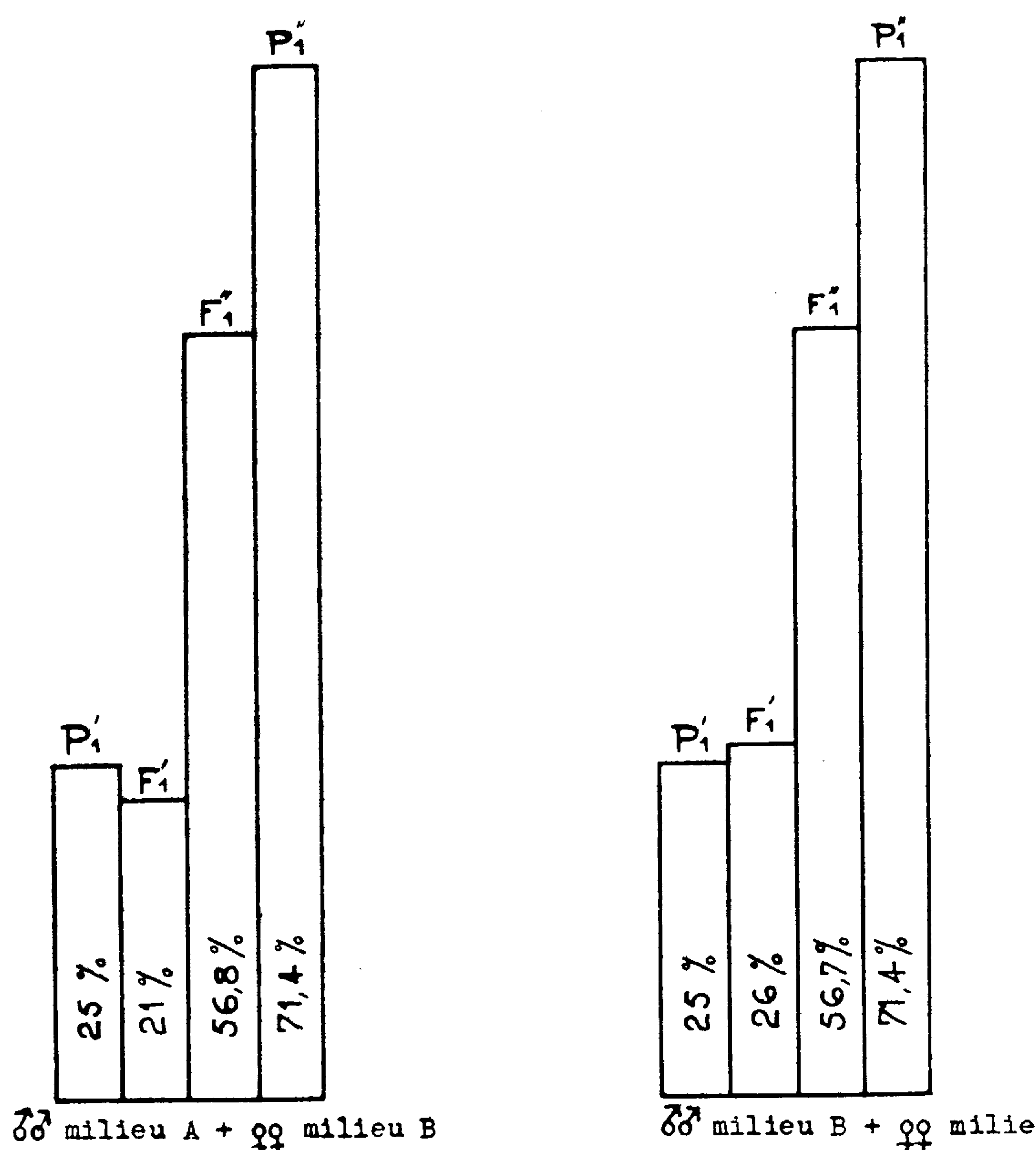


Fig. 1. — Viabilité en F_1 des croisements entre Drosophile (+ Oregon) adaptées au milieu A (standard) et au milieu B (autolysat de levure) et placées respectivement sur chacun des milieux.

P'_1, progéniteurs adaptés au milieu A et cultivés sur milieu A; P''_1, progéniteurs adaptés au milieu B et cultivés sur milieu B; F'_1, sur milieu A; F''_1, sur milieu B.

nette diminution de viabilité si l'on compare les progéniteurs (P''_1) et la première génération (F''_1) tous deux développés sur milieu B. Par contre, il y a égalité ou légère diminution si l'on compare la viabilité de la F_1 sur milieu A (F'_1) avec celle des progéniteurs adaptés au milieu A (P'_1). En F_2, l'effet favorable de l'autolysat de levure se manifeste à nouveau : dans le milieu B le pourcentage des adultes atteint 68,5 et 72 % selon le sens du croisement (F''_2) alors que sur milieu A standard il n'est respectivement que de 7 et 15 % (F'_2). Par ailleurs, un phénomène nouveau apparaît : les lots cultivés sur milieu B à l'autolysat de levure (F''_2) accusent une

viabilité supérieure (68,5 et 72 %) à celle des parents élevés dans les mêmes conditions (66,3 %) (P''_2). Cette supériorité se manifeste également par rapport à la F_1 précédente (F''_1 : 56,7 %). En ce qui concerne le milieu A standard, la viabilité de la F_2 dépend du sens des croisements; les diffé-

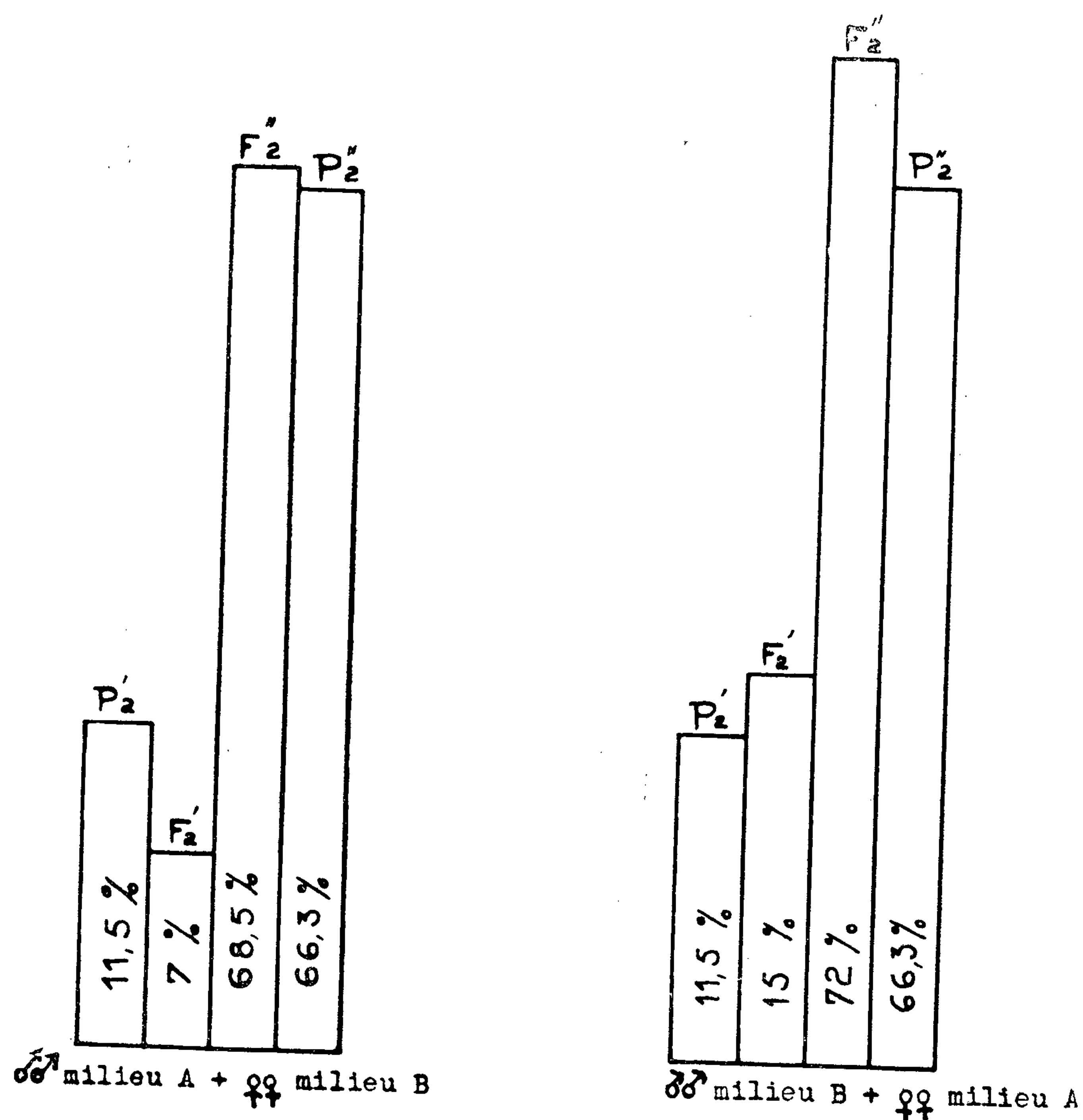


Fig. 2. — Viabilité de la F_2 des croisements de la figure 1.
P'_2, progéniteurs provenant de F'_1 cultivés sur milieu A; P''_2, progéniteurs provenant de F''_1 cultivés sur milieu B; F'_2, sur milieu A; F''_2, sur milieu B.

rences entrevues en F_1 se précisent : il y a tantôt une nette diminution, tantôt une légère augmentation.

Ces résultats rappellent les effets d'*hétérosis* et de « *breakdown* » décrits lors des croisements entre races géographiques de drosophiles et mesurés également en fonction de la viabilité [1]. En général, la première génération d'hybrides est plus viable que les parents, mais on observe une chute de la viabilité en F_2. On dit qu'il y a hétérosis en F_1 et « *breakdown* » en F_2. Poursuivis avec une souche pure de laboratoire et sur des milieux nutritifs

(1) M. Vetukiv, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 39, 1953, p. 30-34, et *Évolution*, 8, p. 241-251.

bien définis, nos essais ne correspondent pas aux conditions dans lesquelles on étudie les races géographiques. Néanmoins, certains rapprochements s'imposent. En utilisant un milieu à autolysat de levure, on note un « *breakdown* » à la première génération (comparer F''_1 et P''_1), tandis que c'est un « hétérosis » qui se manifeste à la deuxième génération (comparer F_2 et P''_2). Ces effets sont indépendants du sens des croisements qui, par contre, conditionne la viabilité de la F_2 (F'_2) sur milieu standard. Les facteurs nutritionnels conditionnant à la fois le taux de ponte et la viabilité, soit dans l'immédiat, soit dans la descendance, on pourrait peut-être leur imputer certains effets constatés lors de l'étude des races géographiques. Parmi les facteurs extrinsèques de l'hétérosis et du " *breakdown* " on invoque souvent le « terrain ». Il est possible qu'on puisse y joindre la « nutrition ».

CYTOLOGIE. — *Fibres scléroprotéiques d'origine ciliaire chez les Infusoires péritriches*. Note (*) de MM. **Charles Rouiller, Emmanuel Fauré-Fremiet** et Mlle **Michelle Gauchery**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les fibres scléroprotéiques constituant la partie élastique du pédoncule des *Zoothamnium* et des *Opercularia* sont formées par le prolongement direct des cils de la scopula.

L'organe fixateur des Ciliés péritriches est essentiellement constitué par une zone ciliaire thigmotactique étroitement localisée, la scopula, au niveau de laquelle des substances protéiques sont sécrétées ([1]). L'insolubilisation rapide de ces scléroprotéines particulières ([2]) se traduit par la formation d'une plaque basale adhérente au support, puis d'un fût rigide et élastique qui s'accroît progressivement à partir de l'aire scopulienne et constitue le pédoncule ou style. Le style comporte une pellicule externe entourant un faisceau de fibrilles longitudinales chez les espèces des genres *Epistylis* et *Opercularia* par exemple; chez les espèces des genres *Vorticella, Carchesium* et *Zoothamnium*, sa structure est compliquée par l'existence d'un canal central ou latéral occupé par un prolongement de la masse cytoplasmique avec une fibre myoïde fortement contractile : le spasmonème.

L'examen au microscope électronique des structures pédonculaires confirme la nature ciliaire de la scopula et apporte à la question posée par l'origine des fibres protéiques élastiques une réponse imprévue.

Nos observations ont porté sur plusieurs espèces et plus particuliè-

(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) E. Fauré-Fremiet, *Arch. f. Protistenk.*, 6, 1905, p. 207; *C. R. Soc. Biol.*, 62, 1906, p. 259; *Bull. Scient. France et Belgique*, 56, 1910, p. 247.

([2]) E. Fauré-Fremiet, *Bull. Soc. Zool. de France*, 66, 1941, p. 277-287.

rement sur *Opercularia articulata* et *Zoothamnium alternans*. Les fixateurs utilisés étaient la solution osmique de Palade, la solution chromoosmique de Dalton-Weiss et, pour les formes marines, une solution de OsO_4 à 1 % dans l'eau de mer. Les sections ont été effectuées sur les pièces enrobées au méthacrylate de butyle et examinées au microscope électronique.

La scopula. — Les corpuscules ciliaires, ou cinétosomes, apparaissent comme des ampoules allongées, presque cylindriques ou tubulaires ([3]) dont la paroi est épaissie dans leur partie basale. Le centre du corpuscule tubulaire est occupé par une fibrille correspondant, semble-t-il, à la fibrille axiale du cil. Les cils sont enrobés dans une substance de faible densité, apparemment amorphe; ils ne montrent pas de membrane externe et leur structure caractéristique est indiquée par la disposition circulaire des neuf fibrilles périphériques longitudinales bien connues; il est difficile de préciser si celles-ci commencent au niveau d'une plaque basale, d'ailleurs peu marquée, ou sont en continuité avec la paroi du cinétosome.

Le faisceau fibrillaire. — Chez *Opercularia* et *Zoothamnium*, les fibrilles styliennes montrent l'alternance de bandes transversales sombres et claires, c'est-à-dire une structure périodique rappelant celle des fibrilles collagènes, bien que l'on trouve, au lieu de la période bien connue de 640 Å, les valeurs maxima de 440 et 470 Å ([4]).

Une constatation plus importante est celle d'une relation de *continuité* entre les fibrilles styliennes à structure périodique et les cils scopuliens; mais celle-ci se manifeste au moins de deux manières légèrement différentes.

Chez *Opercularia*, la partie suprabasale du cil semble former une courte masse haute d'environ 1 μ, autour de laquelle les neuf fibrilles périphériques s'élargissent jusqu'à près de 40 mμ en montrant la striation transversale, s'écartent légèrement les unes des autres, et se continuent sur la paroi interne d'une sorte de canal limité par la substance amorphe interstitielle. Dans la région proximale, près du corps basal, la période de la striation fibrillaire est d'environ 220 Å, chiffre voisin de celui qui caractérise les fibrilles collagènes jeunes ([5]) et c'est plus loin du lieu de formation que la structure définitive est atteinte, avec une périodicité proche de 440 Å.

Chez *Zoothamnium*, la structure caractéristique des cils scopuliens se prolonge sur une longueur de 1 μ environ à travers la masse de substance amorphe interstitielle; les sections transversales des cils montrent chacun d'eux dessiné par le faisceau circulaire des neuf fibrilles périphériques,

---

([3]) *Voir* E. Fauré-Fremiet et Ch. Rouiller, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 678.

([4]) Les trichocystes étendus de *Paramecium* accusent une période de 500 Å selon Jakus (*voir* Dragesco, *Revue d'Optique*, 1952).

([5]) *Voir* Randall et Fitton Jackson, *Nature and Struture of Collagen*, 1953, London.

dont le diamètre mesure près de 350 Å. Mais, au lieu de s'écarter les unes des autres comme chez *Opercularia*, ces fibrilles semblent se rapprocher jusqu'à devenir jointives, de sorte que, au-delà d'une distance de 1,5 à 2 μ, chaque prolongement ciliaire apparaît comme un tube dont le diamètre progressivement rétréci mesure environ 200 mμ. La paroi de ce tube est striée transversalement et le centre est occupé par une fibrille axiale de structure apparemment continue.

Ici, comme dans le cas précédent, la périodicité de la striation transversale accuse d'abord une valeur faible, voisine de 280 Å, avant d'atteindre une valeur proche de 470 Å.

Conclusions. — La partie rigide et élastique du pédoncule de plusieurs Ciliés péritriches comporte une substance protéique amorphe, sécrétée au niveau de la scopula et un système de fibrilles que l'on doit considérer comme le prolongement des cils scopuliens; plus exactement, il apparaît que ces fibrilles protéiques résistantes, qui rappellent, par leur structure comme par leurs propriétés tinctoriales, les fibrilles collagènes, représentent les fibrilles périphériques du cil; celles-ci restent séparées chez *Opercularia*, ou se réunissent en un étroit faisceau tubulaire chez *Zoothamnium*.

En matière de cytologie comparée, l'origine ciliaire de fibres scléroprotéiques mérite d'être signalée, bien que l'édification du pédoncule des Péritriches représente un cas très particulier de fibrogenèse.

HÉMATOLOGIE. — *Conservation du sang.*

Note de M. **Paul Hébrard**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons mis au point une solution qui permet de conserver pendant plusieurs mois, à la glacière ou à la température ordinaire, aussi bien du sang défibriné que des globules rouges déplasmatisés.

Cette solution se compose de :

Glycocolle pur	7 g 55
Citrate trisodique cristallisé	25 g 30
Formol (soluté officinal)	2 cm^3
Eau distillée, quantité suffisante pour faire 1 litre	

Cette solution est hypertonique par rapport au plasma sanguin, son point cryoscopique correspondant à $\Delta = -0,655$, son pH $= 7,3$.

Nous l'avons utilisée sans lui avoir fait subir aucune stérilisation.

1° *Conservation du sang défibriné.* — Nos essais ont porté sur du sang défibriné de Mouton délivré par les Abattoirs de La Villette pour les besoins de la Sérologie. Ce sang a été mélangé à notre solution à volumes égaux, dans des flacons siliconés. Deux précautions sont nécessaires pour obtenir une bonne

conservation : le flacon ne doit pas contenir la moindre bulle d'air ; et il est bon de le retourner de temps à autre pour éviter l'agglutination des globules.

Dans ces conditions, après un délai de trois mois, ce sang n'est pas hémolysé et son *pouvoir oxyphorique*, mesuré par Mlle Brelet avec l'appareil de Van Slyke au Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine, est sensiblement normal.

Mais il convient de noter que le *taux de potassium* dosé au photomètre à flamme par Mlle Marquis ne tarde pas, au cours de la conservation, à s'élever dans le milieu liquide aux environs de 400 mg/l. Un sang humain qui contiendrait un tel taux de potassium serait difficilement transfusable, à moins d'utiliser la méthode du « Sang dilué » de Léon Binet. Rappelons que, en 1940, grâce à cette méthode, il a pu impunément injecter à un chien du sang de chien citraté conservé depuis 9 jours et contenant une très forte proportion de potassium alors que, sans cette dilution, l'animal serait mort.

2° *Conservation des globules rouges humains déplasmatisés.* — Le Centre National de Transfusion a mis à notre disposition des culots globulaires résultant de la centrifugation du sang humain recueilli sur solution de Wurmser pour en récolter le plasma. Ces culots contenaient encore une certaine proportion de plasma et de liquide citrique acide, lequel s'est montré défavorable pour la conservation. Nous avons dû l'éliminer. Pour cela, nous avons effectué deux centrifugations après avoir chaque fois ajouter au matériel à centrifuger un égal volume de notre solution. De plus, nous avons aussi écrémé la couche d'éléments blancs qui tapissait la surface du culot centrifugé. Finalement nous avons ajouté au culot globulaire ainsi lavé notre solution dans la proportion suivante : 1 volume de culot globulaire, pour 2 volumes de solution conservatrice.

Ici aussi, il convient d'éliminer toute bulle d'air et de retourner les flacons de temps à autre. Ces globules déplasmatisés se sont bien conservés et voici, à titre d'exemple, un des résultats que nous avons obtenus :

Le 24 juin 1955, nous avons mis en conserve un culot globulaire (lavé 2 fois) avec 2 volumes de solution conservatrice. Ces culots sont restés à la glacière (à + 8° environ) pendant 2 mois, puis à la température ordinaire pendant encore 2 mois et demi. Le 9 novembre, ces globules qui avait pris une teinte noirâtre ont été agités avec de l'air pendant 20 minutes.

Ils sont devenus d'un rouge vif éclatant et la mesure de leur pouvoir oxyphorique indiquait qu'il était normal (20 vol, 7 %, compte tenu du degré de dilution). Mais ici encore, comme pour le sang défibriné, on constate au fur et à mesure de la conservation un enrichissement progessif du liquide en potassium, attribuable d'une part au fait que le potassium diffusible du globule rouge s'échange contre les ions sodiques du liquide conservateur, et d'autre part à la destruction de certains éléments blancs qui n'ont pas été tous enlevés par l'écrémage et qui sont plus fragiles que les globules rouges.

Malgré cela, si l'on voulait transfuser ces globules rouges conservés il suffirait, avant de les utiliser, de décanter le liquide surnageant et de remplacer ce liquide par du soluté physiologique. On éliminerait ainsi la toxicité du potassium. Sans doute serait-il également avantageux, avant d'injecter ces globules au sujet, de les oxygéner largement par barbotage d'oxygène.

Toutefois, avant de tenter l'injection de ces globules à l'Homme, il conviendrait de vérifier que ces globules ne sont pas devenus nocifs au cours de leur conservation. L'expérimentation devrait donc se faire d'abord sur un animal, en injectant par exemple à un chien des globules de chien conservés par notre solution.

Enfin il resterait encore à déterminer la durée de vie de ces globules après leur transfusion. Auraient-ils une durée de vie normale de six semaines? L'injection de globules marqués au chrome radioactif permettrait de répondre à cette question.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Découverte de galets taillés* (« *pebble culture* ») *dans le Quaternaire ancien du plateau du Mansourah* (*Constantine*). Note de M. **Georges Laplace-Jauretche**, présentée par M. Charles Jacob.

Le 5 mai 1953, j'ai découvert, dans le Quaternaire ancien du plateau de Mansourah qui domine à l'Est la ville de Constantine, un gisement préhistorique d'une grande importance stratigraphique et typologique pour l'étude des industries du Paléolithique inférieur de l'Afrique du Nord. Un biface du type abbevillien, des polyèdres sphéroïdes, des outils sur éclats figuraient dans la récolte que je fis alors. Toutes ces pièces sont taillées dans des galets de quartzite. Certaines, roulées, présentent une patine rougeâtre profonde.

Afin de confirmer mes premières observations stratigraphiques et la position relative des industries dans les différentes couches observées, je visitais à nouveau le Mansourah au mois de mai 1954. Je fus servi par des travaux de terrassement qui me permirent non seulement de suivre et de relever une coupe sur plusieurs kilomètres, mais aussi de faire une récolte d'environ cinq cent pièces, la plupart recueillies en position stratigraphique. Celle-ci se présente comme suit à partir de la surface du sol :

1. *Limons rouges* de ruissellement à graviers d'épaisseurs variables (0,40 m à 1 m), parfois subdivisés en deux parties par une couche de galets. A la surface de ces limons rouges, rares pièces de silex noir attribuables au Capsien supérieur ou au Néolithique de tradition capsienne. Dans leur masse, industrie non roulée levalloiso-moustérienne façonnée dans le quarzite avec petits polyèdres. A leur base, hachereau acheuléen et polyèdres non roulés, et polyèdres roulés à patine rougeâtre.

2. *Couche de galets*, parfois emballés dans un limon sableux rouge souvent panaché de blanc jaunâtre, parfois sporadiquement cimentés par des concrétions blanchâtres, et contenant quelques gros blocs anguleux.

A la surface de cette couche de galets, dont l'épaisseur varie de 0,30 m à 1,20 m, au contact des limons rouges, trièdres et bifaces massifs, polyèdres, l'ensemble peu ou non roulé. Dans la masse, trièdres primitifs, polyèdres, gros éclats très roulés. Le silex est présent, mais la plupart des pièces sont taillées dans le quartzite ou le calcaire.

3. *Travertins* parfois lapiasés, contenant des coquilles lacustres et des végétaux, souvent décomposés à leur partie supérieure et dans leur masse, en sables jaunes. Ils ont livré des polyèdres de quartzite et des éclats de quartzite et de silex ne présentant aucune trace de roulage. Ces travertins, riches en faune, étudiés par L. Joleaud, ont été rapportés par cet auteur au Villafranchien. Mes observations d'ordre morphologique n'infirment pas ces vues.

En conclusion, grâce à la série stratigraphique de Manjourah, nous pouvons compléter les observations faites par C. Arambourg dans le gisement villafranchien à polyèdres de l'Aïn Hanech. L'abondance du matériel recueilli nous a permis d'entreprendre une étude des techniques de débitage et de la typologie de la plus vieille industrie humaine connue à ce jour. Ce faisant, il nous a été loisible de saisir l'évolution progressive des formes primaires archaïques du type polyédrique vers les formes plus évoluées des types trièdres, bifaces, ou hachereau, avec lesquelles elles continuent à coexister. On sait que ces formes archaïques persisteront, en Afrique du Nord, à travers tout le Paléolithique inférieur jusqu'à l'Atérien.

ENTOMOLOGIE. — *Les stimuli qui régissent l'acceptation des cellules royales chez les Abeilles : les facteurs dépendant des cellules.* Note de M. **Maurice Vuillaume**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'élevage de reines par une colonie d'Abeilles ne se fait dans la nature que dans des conditions bien déterminées : absence de reine, préparation de l'essaimage, remplacement d'une reine âgée ou déficiente. Les apiculteurs utilisent ces données pour réaliser des élevages artificiels de reines. Ils introduisent dans leur ruche, à cet effet, des cupules de cire placées verticalement, l'ouverture dirigée vers le bas et contenant une très jeune larve d'ouvrière. Au cours d'une série d'expériences, nous avons étudié l'action de différents facteurs sur l'acceptation et l'élevage de cette larve.

La *forme* et la *position* des cupules jouent un rôle important. Les cellules royales naturelles sont cylindriques, de 8 mm de diamètre, mais construites à partir de cellules hexagonales de 5 mm de largeur (2,5 mm d'apothème). Celles-ci sont immédiatement arrondies, élargies à 8 mm au détriment des cellules voisines, et étirées pour aboutir aux cellules royales bien connues, cylindriques, verticales, l'ouverture dirigée vers le bas et qui font saillie à la surface ou au bord des rayons.

Des cupules *hexagonales* à fond arrondi ou à fond plat de 3,5 mm d'apothème renfermant une jeune larve, sont construites en cellules royales,

sans modification de la forme de leur base, contrairement à ce qui se passe à partir de cellules naturelles. Le pourcentage des cellules terminées est toutefois moins élevé qu'avec des cupules artificielles normales, rondes, de 8 mm de diamètre.

Des *cupules cubiques* (8 mm de côté) à fond rond et à fond plat, sont terminées, comme les cupules hexagonales, sans modification de leur forme, avec un pourcentage d'acceptation encore plus faible. Le fond arrondi est préféré au fond plat. Des larves d'ouvrières introduites dans des *cellules naturelles de mâles* (3,125 mm d'apothème) horizontales (ouverture latérale) sont élevées en reines; leurs cellules sont arrondies à la manière des cellules d'ouvrières, et, quand elles sont terminées, leur sont absolument semblables.

Le pourcentage des acceptations est bien meilleur quand les larves sont introduites dans des *portions de rayons naturels* d'ouvrières ou de mâles et ces rayons placés horizontalement (cellules verticales, l'ouverture dirigée vers le bas).

Des cupules normales, présentées couchées (ouverture latérale) et non pendantes sont construites, étirées mais *recourbées vers le bas* comme le sont les cellules royales naturelles. Ici encore, le pourcentage d'acceptation est moins bon qu'avec des cupules verticales. Certains apiculteurs augmentent la production de gelée royale dans les cellules naturelles en voie de formation en retournant les cadres plusieurs fois, régulièrement. Les Abeilles arrivent à redonner à la cellule son inclinaison vers le bas ([1]).

Des larves placées dans des cupules à *ouverture dirigée vers le haut* sont élevées par des paquets d'Abeilles sans reine.

L'espace entre les cellules joue également un rôle dans les élevages de reines. Le pourcentage le meilleur est obtenu aux acceptations (dans les paquets d'Abeilles sans reine) et aux finitions (dans le finisseur) pour une distance de 2 cm entre les centres des cupules (confirmé par Delpérée) ([2]). Des cupules jointives sont cependant bien acceptées (jusqu'à 12 consécutives). Ce phénomène est fréquent avec des cellules naturelles où plusieurs sont souvent soudées les unes aux autres.

Nature des cellules. — Des larves logées dans des cupules artificielles de *cires minérales* (cire microcristalline à point de fusion élevé : 85 à 88°), *ozokérite* (80-82°), *paraffine* (62-64° et 54-56°) et même de *verre* sont élevées normalement. Toutes les cellules étaient introduites directement dans la ruche, sans avoir subi aucun traitement au préalable. La température de fusion et la nature chimique de la cupule ne sont donc pas des facteurs

---

([1]) ANONYME, *Fruits et Abeilles*, n° 11, 1955, p. 202.
([2]) *L'élevage des reines*, 1947 (Liége).

importants. Martinez Lopez (³) obtient des résultats semblables à ceux obtenus avec des cupules de cire d'Abeilles en logeant des larves dans des cellules de matière plastique. Les Abeilles travaillent ces cupules comme des cupules de cire normale en y ajoutant un « chapeau » de cire ordinaire semblable à celle qui constitue les cellules royales naturelles.

En résumé : Parmi les stimuli qui poussent les nourrices à accepter une jeune larve qui leur est présentée dans une cupule de cire comptent : la *forme du fond* (fond arrondi préféré à fond plat); la *forme des bords* (forme cylindrique préférée à l'hexagonale, celle-ci préférée à la carrée); la *position des cupules* (l'ouverture inférieure préférée à l'ouverture latérale ou supérieure; *leur écartement* (espacement optimum 2 cm). Mais la *matière* dont est construite la cupule paraît au contraire de peu d'importance puisque les ouvrières acceptent la paraffine, toute sorte de cire minérale ou végétale, et même le verre ou les matières plastiques.

BIOLOGIE. — *Action de l'hibernation artificielle sur la surrénale du Rat.* Note (*) de MM. **Rubens Nicoletti** et **Lucien Lison**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons constaté que l'hibernation artificielle, provoquée par l'administration d'un mélange de ganglioplégiques et de sympathicolytiques cause, chez le Rat, des modifications importantes dans la surrénale.

Dans les présentes expériences, nous avons utilisé 25 rats mâles adultes, 10 animaux témoins (poids $151 \pm 3{,}4$ g) et 15 animaux soumis à l'hibernation artificielle (poids $160 \pm 5{,}2$ g). Celle-ci a été provoquée et maintenue par des injections intrapéritonéales de 3 ml d'une solution contenant par millilitre une quantité de chlorhydrate de N (diméthylamino-2 méthyl-2′ éthyl) dibenzoparathiazine et de chlorhydrate de chloro-3 (diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine correspondant pour chacun des deux produits à 0,5 mg de base active. Cinq animaux ont été maintenus en hibernation pendant deux jours et ont reçu pendant cet intervalle un total de 10 injections, les cinq autres ont reçu pendant trois jours 17 injections. Les animaux hibernés ont été alimentés par intubation gastrique de 2,5 ml de lait deux fois par jour. Au terme de l'expérience, les organes ont été prélevés, pesés et fixés, en vue de l'étude histologique, par le fixateur de Bouin ou par le mélange alcool-formol-acide acétique 85 : 10 : 5.

(³) J. F. Martinez Lopez, *Plastic cells cups for queen rearing and production of royal jelly. Gleanings in Bee culture.* Septembre 1955, p. 521-522.

(*) Séance du 7 novembre 1955.

Les poids des surrénales des animaux hibernés montrent une augmentation considérable et hautement significative par rapport aux témoins, comme le démontre l'étude statistique suivante. Celle-ci a été effectuée par l'analyse de variance, en utilisant, pour séparer les effets des traitements, les comparaisons orthogonales de R. Fisher (1942). La même analyse montre que les animaux hibernés pendant deux jours et pendant trois jours ne présentent pas de différences appréciables.

Source de variation.	Somme des carrés.	Degrés de liberté.	Carré moyen.
Comparaison des traitements :			
A. Hibernés comparés aux témoins.......	2 541,7	1	2 541,7
B. Hibernés 2 jours comparés aux hibernés 3 jours..............................	0,4	1	0,4
Variations entre animaux traités de manière identique............................	719,0	46	15,5
TOTAL....................	3 261,1	48	–

F_A : 2 541,7 : 15,5 = 164 (hautement significatif).

F_B : 0,4 : 15,5 = 0,03 (non significatif).

Moyenne des poids des surrénales des témoins : 11,9 mg (29 surrénales); des hibernés 2 jours : 26,7 mg (10 surrénales); des hibernés 3 jours : 26,4 mg (10 surrénales).

Afin de déterminer la part prise par la corticale et par la médullaire dans l'augmentation de la surrénale, nous avons calculé leurs volumes respectifs chez trois animaux témoins et chez trois hibernés. Dans ce but, nous avons pratiqué des coupes sériées de l'organe à une épaisseur de 10 μ, dessiné à un grossissement connu les limites des deux régions dans une coupe sur cinq, et mesuré la surface des dessins par planimétrie. La somme des surfaces multipliée par l'épaisseur des coupes et divisée par le grossissement donne les volumes réels du cortex et de la médullaire. Cette étude démontre que l'augmentation de volume chez les animaux hibernés porte aussi bien sur la corticale (augmentation observée : 110 ± 10 %) que sur la médullaire (augmentation observée : 68 ± 16 %).

Dans des expériences effectuées dans des conditions voisines des nôtres, Cahn J., Dubrasquet M. et Georges G. [1], disent avoir trouvé à l'examen histologique une médullo-surrénale absolument normale. Nous croyons qu'au contraire les modifications de cet organe pendant l'hibernation artificielle sont profondes.

---

(1) *Anesthésie et Analgésie*, **10**, 1953, p. 5; R. A. FISHER, *Design of Experiments* (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1942).

BIOLOGIE. — *Sur l'existence de deux systèmes porte dans l'hypophyse des Amphibiens anoures.* Note (*) de M. **André R. Cruz**, présentée par M. Robert Courrier.

A la suite des travaux de B. A. Houssay, A. Biasotti et R. Sammartino (1), J. M. Lascano-Gonzalez (2), J. D. Green (3), B. A. Houssay (4), on admet l'existence, chez les Amphibiens, d'un système porte hypophysaire, dont le réseau primaire se trouve dans l'éminence médiane et le réseau secondaire dans le lobe *glandulaire* de l'hypophyse.

Nous avons constaté, chez les deux grandes espèces sud-américaines *Bufo marinus* (L.) et *Leptodactylus ocellatus* (L.) que nous avons étudiées, l'existence d'un autre système porte, dont le réseau primaire se trouve dans l'encéphale et le réseau secondaire dans les lobes *nerveux* et *intermédiaire* de l'hypophyse, et qui paraît avoir échappé aux auteurs précédents. Ceux-ci admettent que l'irrigation du lobe nerveux s'effectue par une artère qui part soit de l'artère basilaire à sa bifurcation, soit du rameau anastomotique transverse rétro-infundibulaire, qui unit les deux artères basilaires. E. H. Craigie (5) décrit une artère unissant le lobe nerveux à la région du toit du 3e ventricule, mais déclare ignorer la direction du flux sanguin dans ce vaisseau.

Dans nos dissections, faites après injection d'encre de Chine à 25 %, nous avons constaté l'existence d'un (*Bufo*) ou deux (*Leptodactylus*) volumineux vaisseaux qui, au premier abord, paraissent naître du rameau artériel anastomotique transverse rétro-infundibulaire, pénétrer dans le lobe nerveux et s'y capillariser abondamment; c'est là une description conforme à celle des auteurs précédents. Un examen plus attentif démontre cependant que ce vaisseau ne fait que croiser le rameau anastomotique, contre lequel il s'applique étroitement mais avec lequel il ne communique pas. Il se constitue, au niveau même du rameau artériel transverse, par l'union de divers vaisseaux qui courent à la surface du tronc encéphalique et du toit du ventricule et qui proviennent de l'épaisseur du tissu nerveux; dans les dessins de nos prédécesseurs, ces vaisseaux sont dessinés comme des branches du rameau artériel anastomotique, dont ils sont en réalité indépendants. Dans des coupes sériées de matériel injecté, nous avons pu

(*) Séance du 7 novembre 1955.

(1) *Rev. Soc. Argent. Biol.*, 11, 1935, p. 318-330.

(2) *Rev. Soc. Argent. Biol.*, 11, 1935, p. 309-313.

(3) *Anat. Rec.*, 99, 1947, p. 21-54.

(4) *Quart. Rev. Biol.*, 24, 1949, p. 1-27.

(5) *Ann. Rec.*, 74, 1939, p. 61-69.

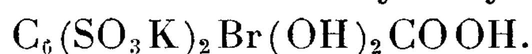
suivre ces vaisseaux dans l'épaisseur de l'encéphale et nous avons constaté qu'ils se capillarisent dans la substance nerveuse; certains rameaux se dirigent vers la surface dorsale de l'encéphale, d'autres vers les noyaux hypothalamiques.

Quant au vaisseau principal qui pénètre dans le lobe nerveux de l'hypophyse, l'examen histologique démontre qu'il s'agit bien d'une veine, que nous proposons d'appeler veine porte encéphalo-hypophysaire. L'ensemble des vaisseaux que nous venons de décrire constitue donc un système porte dont un des réseaux se trouve dans l'encéphale et l'autre dans le lobe nerveux de l'hypophyse; ces deux réseaux sont unis par la veine porte encéphalo-hypophysaire.

La situation de la veine encéphalo-hypophysaire en rend l'observation difficile sur le vivant. Cependant, par l'injection vasculaire successive de deux colorants différents (Bleu de Prusse soluble à 2 %, puis encre de Chine à 25 %), nous avons pu voir que le courant sanguin vient de l'encéphale en direction de l'hypophyse. La direction du courant sanguin dans le système porte qui dessert les lobes postérieur et intermédiaire de l'hypophyse se fait donc dans le même sens que dans le système porte qui dessert le lobe antérieur.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur un composé phénolique bromé extrait de l'algue rouge* Halopitys incurvus. Note (*) de MM. **Jean Augier** et **Pierre Mastagli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Analogue à une substance précédemment trouvée dans la même famille de plantes, ce composé en diffère surtout par l'unique atome de Br et les deux OH phénoliques de sa molécule. C'est le sel de Na d'un acide dihydroxybenzoïque disulfoné :



$C_6(SO_3K)_2Br(OH)_2COOH$.

Dans la famille des Rhodomélacées, certaines algues appartenant aux tribus des Polysiphoniées, Ptérosiphoniées, Amansiées, élaborent un dérivé disulfoné et dibromé d'un acide hydroxybenzoïque, salifié par le potassium, dont la formule a été publiée ici-même ([1]).

En ce qui concerne *Halopitys incurvus* Batt, une autre Amansiée, la coloration violette prise par les extraits au contact du chlorure ferrique laissait présager ([2]) un chimisme comparable à celui des espèces déjà analysées. Grâce à d'abondantes récoltes (7 à 8 kg) effectuées près de Dinard, un phénol bromé fut effectivement extrait de cette plante, en quantité suffisante (plusieurs

(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) P. Mastagli et J. Augier, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 775.

([2]) *Rev. gén. Bot.*, 60, 1953, p. 257. *Voir* aussi pour *Rhodomela larix* : H. G. Mautner, G. M. Gardner et R. Pratt, *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed.* 42, 1953, p. 294.

grammes, à l'état pur et cristallisé) pour permettre une étude détaillée. La comparaison de cette substance avec le corps antérieurement isolé révèle des ressemblances frappantes, mais aussi de nettes différences.

Les solutions aqueuses sont également neutres, à saveur astringente, vivement colorables en violet par $FeCl_3$, mais la solubilité du phénol de *Halopitys* est nettement plus élevée. Pour une même dilution, ce dernier manifeste un pouvoir réducteur beaucoup plus énergique vis-à-vis de la solution froide de permanganate de potassium. Il contient à peu près la même proportion de soufre (13,3 %) et de potassium (15,5 %), mais le brome y est deux fois moins abondant (16,8 contre 30 %), et la molécule renferme un peu de sodium (4,7 %).

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 5 % au bain-marie bouillant libère SO_4HK et une sorte de résine très peu soluble dans l'eau, devenant peu à peu jaune puis brune, sans cristalliser. Cette substance se colore en jaune verdâtre peu intense par $FeCl_3$; dans la soude étendue, elle se dissout et noircit très rapidement; elle est très soluble dans l'acétate d'éthyle, d'où elle reprécipite, amorphe, par addition d'éther de pétrole. L'analyse élémentaire de ce dérivé, diversement purifié, donne des résultats inconstants.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge a été réalisé de façon comparative avec les produits naturels extraits de *Polysiphonia* d'une part et de *Halopitys* d'autre part. Il apporte une évidente confirmation de l'analogie étroite qui unit les deux corps et les rattache à un acide hydroxybenzoïque. On trouve les bandes d'absorption à 670 et 1030 cm^{-1} qui correspondent à $ArSO_3^-$, la bande 760 cm^{-1} qui correspond au noyau phényl trisubstitué asymétrique (3), les bandes 1425 et 1550-1630 cm^{-1} qui correspondent à $C\langle^{O}_{O}$ (4). On trouve enfin un hydroxyl libre à 3600 cm^{-1} (5).

L'originalité de la substance nouvelle se manifeste dans l'existence d'une fonction phénol supplémentaire; elle doit donc être considérée comme le sel de sodium d'un corps de formule $C_6(SO_3K)_2Br(OH)_2COOH$. Une étude plus poussée permettra de situer à leur place respective les diverses fonctions sur le noyau benzénique, et de rendre compte des fortes dissymétries moléculaires révélées par le spectrogramme.

Il reste à reconnaître l'importance de ce nouveau produit dans la systématique, et, plus encore, le rôle physiologique de la famille de corps à laquelle il appartient.

---

(3) WHIFFEN et THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 268; THOMPSON et TORKINGTON, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1945, p. 246.

(4) RASSMUSSEN et BRATTAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1073.

(5) FOX et MARTIN, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 162, 1937, p. 419

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure de deux triholosides isolés du lait de Femme.* Note de M. **Jean Montreuil**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Deux triholosides, formés de glucose, galactose et fucose, ont été isolés du lait de Femme par chromatographie séparative sur papier et leur structure a été déterminée.

La chromatographie séparative sur papier Whatman n° 3 à l'aide du système-solvant : pyridine/acétate d'éthyle/eau (1 : 2 : 2) nous a permis d'isoler du lait de Femme un certain nombre de polyosides dont nous avons établi la composition ([1]). Grâce à leur comportement chromatographique différent dans les systèmes-solvants phénoliques, nous avons pu obtenir à l'état pur deux triholosides, $2A$ et $2B$, lévogyres et réducteurs; le dosage des oses constituants (glucose, galactose, fucose) par notre technique au ferricyanure ([2]) a montré que les proportions moléculaires étaient identiques dans les deux osides (1 : 1 : 1).

L'application de méthodes analytiques décrites dans une Note précédente ([3]) (analyse chromatographique des produits de l'hydrolyse sulfurique partielle; analyse chromatographique des hydrolysats sulfuriques des acides aldoniques obtenus par oxydation bromique) nous avait permis de conclure que chacun des deux triholosides était un *fucosido-lactose*. Dans un Mémoire récent, Kuhn et coll. ([4]) ont donné la formule développée d'un triholoside isolé du lait de Femme : il s'agit d'un α-L-*fucopyranosido*-2.β-*D-galactopyranosido*-4.*D-glucopyranose*. Cependant, Kuhn n'a pas confirmé l'existence de *deux* triholosides isomères.

Nous avons repris l'étude de la structure des triholosides $2A$ et $2B$ en appliquant une technique de dégradation alcaline des polyosides décrite par Kuhn : si l'on traite un polyoside réducteur pendant un temps très court à 100°C par une solution diluée de carbonate de sodium, l'ose porteur de la fonction réductrice est transformée en cétose correspondant, puis dégradé, tandis que les liaisons osidiques sont rompues. Dans ces conditions, le fucosido-lactose isolé du lait de Femme par Kuhn conduit à un triholoside cétosique, le *fucosido-lactulose*, à un diholoside, le *fucosido-galactose*, et à un composé non identifié.

Le mode opératoire est le suivant : 10 mg de polyoside sont dissous dans 1 ml de carbonate de sodium M/40 et maintenus à 100° C pendant 5 mn; l'hydrolysat, purifié par un passage sur une microcolonne de résine échan-

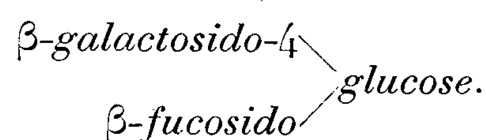
---

([1]) M. Polonovski et J. Montreuil, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2263.
([2]) J. Montreuil, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **31**, 1949, p. 1639.
([3]) J. Montreuil, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 510.
([4]) R. Kuhn, H. H. Baer et A. Gauhe, *Chem. Ber.*, **8**, 1955, p. 1135.

geur de cation (à acide sulfonique), est évaporé à siccité, puis repris par 0,2ml d'eau distillée; 10 μl de la solution obtenue sont soumis à l'analyse chromatographique dans le système-solvant : pyridine/acétate d'éthyle/eau. Le tableau suivant précise la nature des produits de dégradation alcaline des triholosides 2*A* et 2*B*.

Triholoside.	Produits de dégradation alcaline.	Rg par rapport au lactose.
2 *A*	Triholoside 2 A non hydrolysé	0,72
	Triholoside : fucose, galactose, *fructose*	0,96
	Diholoside : fucose, galactose	1,50
	Tache non identifiée	1,75
2 *B*	Galactose	1,60
	Fucose	2,34

Le triholoside 2*A* est donc identique au triholoside dont Kuhn et coll. ont déterminé la constitution. Quant au triholoside 2*B*, son hydrolyse alcaline fournit du galactose et du fucose en proportions équimoléculaires, la dégradation du glucose entraînant la rupture immédiate des *deux* liaisons glucosidiques : ce résultat ne peut s'expliquer que par une structure ramifiée, et le triholoside 2*B* doit être un



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Augmentation de l'activité adénosinetriphosphatasique et de la consommation d'acide pyruvique du cristallin dans le diabète expérimental et sa signification.* Note (*) de M. **Paul Mandel**, Mme **Marie-Louise Schmitt** et M. **Carlo Alberto Quaranta**, présentée par M. René Fabre.

Un accroissement de l'activité adénosinetriphosphatasique (ATP asique) et une augmentation de la consommation de l'acide pyruvique dn cristallin, sont mis en évidence dans deux formes de diabète expérimental réalisées chez deux espèces de mammifères. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par une adaptation enzymatique au trouble du métabolisme des glucides du diabète.

Au cours de recherches antérieures (1), nous avons constaté une réduction des conposés phosphorés riches en énergie (∼P) dans le cristallin d'animaux âgés. Il en était de même durant la période qui précède l'opacification du cristallin chez des rats atteints de diabète expérimental (2). Nous avons émis l'hypothèse, que la diminution des disponibilités en énergie que reflète la

---

(*) Séance du 14 décembre 1955.

(1) J. Nordmann et P. Mandel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 834.

(2) J. Nordmann et P. Mandel, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 426.

réduction des liaisons riches en énergie, entrave le renouvellement normal des protéines cristalliniennes et conduit à la production de cataractes. Dès lors, il nous a paru intéressant de rechercher les modifications de l'activité enzymatique ou métabolique, qui se trouvent à l'origine de la réduction des réserves d'énergie du cristallin. C'est ainsi que nous fûmes amenés à étudier l'activité ATP asique et la consommation d'acide pyruvique au cours du diabète expérimental, lequel entraîne quasi régulièrement une opacification du cristallin.

Nos essais ont porté sur un total de 46 lapins adultes d'un poids variant entre 1,700 et 2,300 kg et sur 188 rats blancs. Les lapins au nombre de 14 ont été rendus diabétiques par une injection intraveineuse de dithizone à raison de 50 à 70 mg/kg. Les rats au nombre de 89 ont reçu une injection sous-cutanée d'une solution d'alloxane à 5 %, à raison de 300 mg par kilogramme d'animal. L'état diabétique a été contrôlé par la détermination régulière de la glycémie et de la glycosurie. Nous n'avons retenu que les animaux ayant présenté un diabète permanent. L'activité ATPasique a été déterminée par une méhode manométrique selon une technique décrite ailleurs (3). La consommation d'acide pyruvique a été évaluée par la différence entre la quantité présente avant et après incubation d'homogénats de cristallin à 38°. Le dosage de l'acide pyruvique a été effectué selon Lardy (4).

Les résultats de nos essais sont consignés dans les tableaux ci-après.

Il résulte de l'examen du tableau I que l'activité ATPasique s'accroît dans le cristallin de lapins et rats diabétiques respectivement de 58,9 et 76,1 %. Par ailleurs, pour tous les rats traités et pour 9 lapins sur 10, les valeurs les plus faibles relevées chez les sujets diabétiques sont plus élevées que les chiffres les plus forts des témoins normaux. Les résultats s'avèrent donc parfaitement significatifs, ce que confirme le calcul statistique et la valeur du coefficient de Student-Fisher : *t*. Comme l'on fait observer Johnson et Ackermann (5) dans l'étude de l'oxydation de l'acide α-cétoglutarique par les mitochondries en présence de noyaux, il est vraisemblable que l'activité ATPasique stimule cette oxydation. Ainsi dans le cas du cristallin des diabétiques, on pourrait également envisager que l'accroissement de l'activité ATPasique favorise un phénomène d'oxydation.

Un témoignage direct de l'activation d'une séquence du catabolisme des glucides des cristallins d'animaux diabétiques nous est fourni par l'étude de la consommation d'acide pyruvique. Cette dernière s'avère accrue d'une façon nette autant sur les lapins traités par la dithizone que chez les rats alloxanés. En effet, les valeurs les plus faibles notées chez les animaux diabétiques sont supérieures aux chiffres les plus forts que fournissent les témoins. Le coefficient de Student-Fisher confirme que les différences sont parfaitement significatives.

(3) P. Mandel et Mme M. L. Schmitt, *Experienta* (sous presse).

(4) H. A. Lardy, in W. W. Umbreit, R. H. Burris et J. F. Stauffer, *Manometric Techniques*, Burgess Publishing Co., 1949.

(5) *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 263.

TABLEAU I. *Activité adénosinetriphosphatasique* (Valeurs exprimées en micromoles de phosphate dégagées en 30 mn par 100 g de poids frais d'homogénat).

Espèce.	Nombre d'animaux.	Traitement.	Acide phosphorique (valeur moyenne).	$s=\sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x}_1)^2}{n-1}}$.	$t=\frac{\bar{x}_2-\bar{x}'}{s(\bar{x}_2-\bar{x}')}$.
Lapin.......	25	Néant	185,5	21,6	–
	10	Dithizone	294,7	61,1	8,3
Rat.........	45	Néant	195	28,5	–
	45	Alloxane	343,4	41,3	6,6

S, erreur standard; x, valeurs expérimentales; n, nombre d'expériences $\bar{x}_1$, moyenne des valeurs expérimentales. $\bar{x}_2$, moyenne des valeurs expérimentales des animaux diabétiques; $\bar{x}'$, moyenne des valeurr expérimentales des témoins.

TABLEAU II. *Consommation d'acide pyruvique.* (Valeurs exprimées en milligrammes d'acide pyruvique consommé en 40 mn pour 100 g de poids frais d'homogénat).

Espèce.	Nombre d'animaux.	Traitement.	Acide pyruvique (valeur moyenne).	$s=\sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x}_1)^2}{n-1}}$.	$t=\frac{\bar{x}_2-\bar{x}'}{s(\bar{x}_2-\bar{x}')}$.
Lapin.......	7	Néant	104,04	16,05	–
	4	Dithizone	156,62	21,20	6,4
Rat.........	54	Néant	21,87	3,26	–
	44	Alloxane	42,74	5,9	10,0

Voir indications du tableau I.

On en arrive ainsi à concevoir l'existence dans le diabète de phénomènes d'activation enzymatique à côté des blocages de réactions fondamentales du catabolisme des glucides, blocages mis en évidences par divers auteurs [6], [7]. De plus, les faits que nous venons de rapporter peuvent inciter à penser, que dans l'état diabétique, certaines activités enzymatiques se trouvent stimulées par suite d'une adaptation tendant à contrebalancer des phénomènes d'inhibition.

PHARMACODYNAMIE. — *Action antagoniste de substances se rattachant à la thiamine vis-à-vis des effets paralysants musculaires de curarisants acétylcholinomimétiques.* Note de MM. **Jean Cheymol** et **François Bourillet**, présentée par M. Léon Binet.

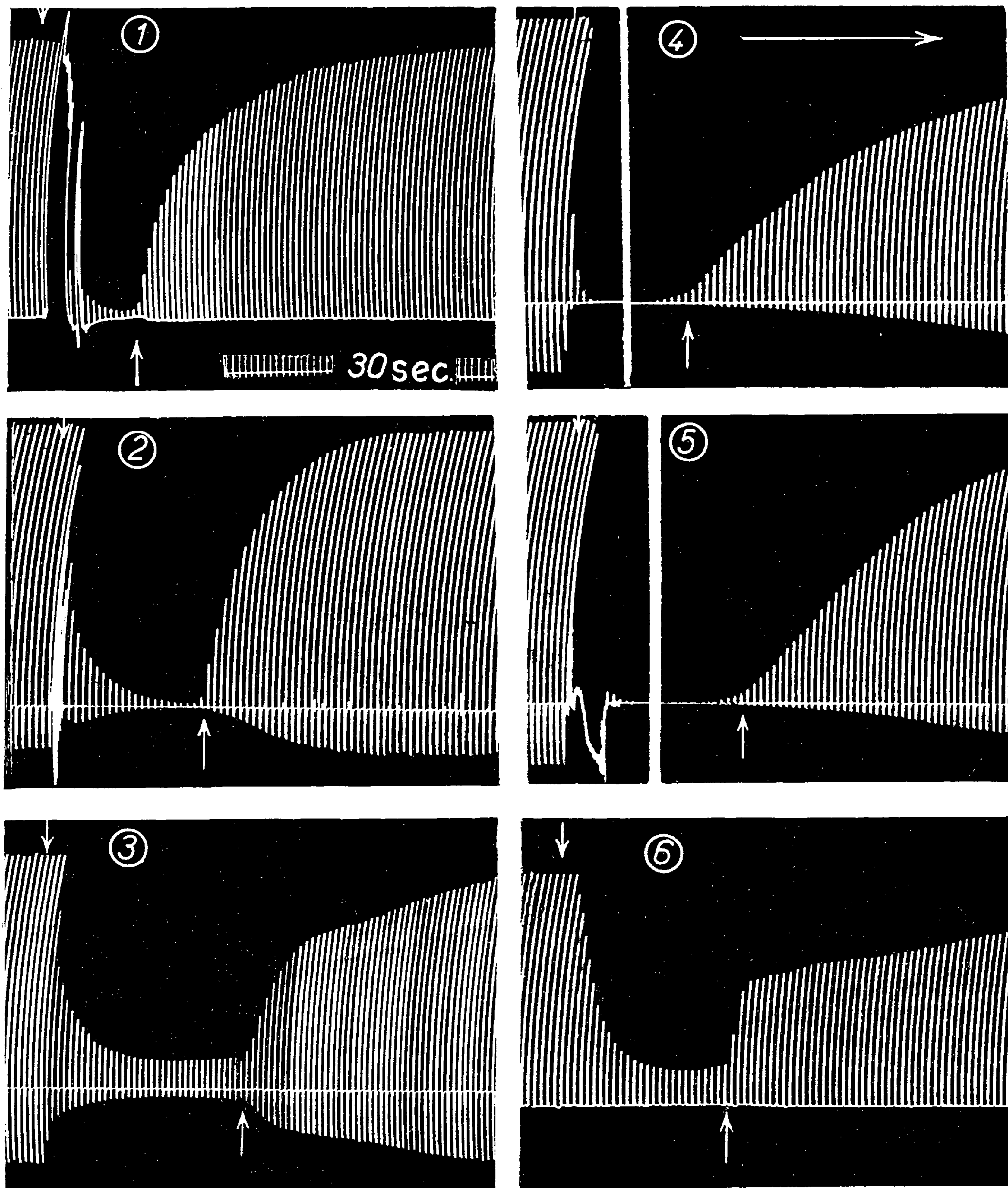
Sur la préparation nerf phrénique-diaphragme isolée de Rat, nous avons montré la thiamine capable de faire reprendre les mouvements musculaires inhibés par des substances curarisantes type « *acétylcholinomimétiques* » [1].

(6) I. L. Chaikoff, *Harvey Lectures*, 47, 1951-1952, p. 99.

(7) C. F. Cori, *Harvey Lectures*, 41, 1945-1946, p. 253.

(1) *Voir* J. Cheymol, F. Bourillet et L. Kerp, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 530.

Nous étendons aujourd'hui cette propriété à des substances du groupe thiamine : *thiochrome, co-carboxylase, acétylthiamine*, à une antivitamine B_1 :



Action du Chte de thiamine et de substances s'y rattachant sur la préparation nerf-muscle du Chat anesthésié.
1, 2, 4, 5, nerf sciatique-muscle tibial antérieur;
3, 6, nerf sciatique-muscle soléaire.
En (↓), injection de succinyldicholine 75-90 μ g/kg selon les cas.
En (↑) : *tracé* 1 : Chte de thiamine 25 mg/kg; *tracé* 2 : Che acétylthiamine 18 mg/kg; *tracé* 3 : chte de pyramine 25 mg/kg; *tracé* 4 : thiochrome 14 mg/kg; *tracé* 5 : cocarboxylase 25 mg/kg; *tracé* 6 : bromé-thylate du groupement thiazol 15 mg/kg.

pyramine et au *bromométhylate de la partie thiazolique de la thiamine*. Cette action est indiquée cette fois sur la préparation nerf sciatique-muscle tibial antérieur ou soléaire du Chat anesthésié ([2]). Des résultats expérimentaux sont groupés dans la figure ci-jointe.

Le paralysant utilisé dans les six expériences rapportées est la succinyldicholine mais les essais ont été généralisés sur d'autres curarisants du même type : tels que le décaméthonium et une dicarbamoylcholine synthétisée au laboratoire : le 606 H.C. ([3]).

L'action antagoniste de la vitamine B_1 vis-à-vis des effets paralysants par dépolarisation de la plaque motrice des « *acétylcholinomimétiques* » se retrouve dans les cinq autres substances étudiées du même groupe thiaminique. Les modalités différentes de ces actions constitueront une partie d'un Mémoire d'ensemble sur les propriétés tantôt curarisantes tantôt anticurarisantes de ces corps.

PHARMACOLOGIE. — *Isolement de deux stéroïdes fluorés dans les urines de malades traités par l'acétate de 9-α-fluorocortisol*. Note de MM. **Serge Weinmann, Étienne-Émile Baulieu, Guy Deltour** et **Max-Fernand Jayle**, présentée par M. Léon Binet.

Après administration, per os, à trois malades, d'acétate de 9-α-fluoro-Δ_4-prégène 11-β-17-α-21-triol-3, 20-dione, nous avons isolé dans les urines deux de ses métabolites : le premier, libre, est la 9-α-fluoro-Δ_4-prégène, 11-β-17-α-21-triol-3, 20 dione; le second conjugé est un 9-α-fluoro-pregnane 17-α-21-dihydroxylé-20 cétonique.

La fixation en 9-α d'un atome de fluor sur la molécule de cortisol ou composé F de Kendall (Δ_4-prégnène-11-β-17-α-21-triol-3, 20-dione) ([1]) exalte plusieurs de ses activités biologiques ([2]). Le mécanisme de cette potentialisation n'est pas encore élucidé. Nous démontrons que, partiellement du moins, le fluor reste fixé sur la molécule de ce stéroïde de synthèse (FF), au cours de son catabolisme chez l'Homme.

Nous indiquons ci-après les sujets examinés. Les urines étudiées sont

---

([2]) Chat anesthésié (chloralose : 80 mg/kg; Nembutal 20 mg/kg), voie intraveineuse, soumis à la respiration artificielle, nerf excité rythmiquement six fois par minute à l'aide d'une valve électronique, injections du curarisant et des antagonistes éventuels par la jugulaire.

([3]) J. Cheymol, R. Delaby, P. Chabrier, H. Najer et F. Bourillet, *Arch. inter. Pharmacodyn. et Thérapie*, 98, 1954, p. 161-182.

([1]) J. Fried et E. Sabo, *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2273.

([2]) A. Goldfien, J. C. Laidlaw, A. Haydarn, A. E. Renold et C. W. Thorn, *New-England J. med.*, 252, 1955, p. 415.

celles des 24 h (1), (2) ou des 48 h (3), suivant l'administration de l'acétate de FF.

Diagnostic.	Age.	Sexe.	Posologie.
1. Insuffisance surrénale.......	40 ans	M	5 mg per os
2. Leucémie aiguë............	5 »	M	25 »
3. Leucémie aiguë............	5 »	M	50 »

Technique d'isolement des stéroïdes. — Les urines sont extraites par $HCCl_3$ à pH 7 (fraction libre) puis hydrolysées par les enzymes du suc digestif d'*Helix Pomatia* (L.) (glycuronidases et sulfatases) et réextraites par $HCCl_3$ (fraction conjuguée). Les deux extraits sont chacun fractionnés par le mélange : benzène, 1 ; eau, 10. Les stéroïdes hydrosolubles, seuls étudiés, sont chromatographiés sur papier Watmann n° 2 dans un système : toluène, 10 ; eau, 5, méthanol, 5 à 35°C. Les stéroïdes α-cétoliques repérés par le chlorure de triphényltétrazolium (TPTZ) sont caractérisés et dosés.

Par comparaison avec les chromatogrammes d'extraits urinaires de malades traités par de la cortisol, nous avons été amenés à étudier deux stéroïdes particuliers :

Le premier, retrouvé uniquement dans la fraction libre, a un Rf de 0,07. Il réduit le TPTZ en milieu alcalin, est formaldéhydogène après oxydation périodique, réagit avec la phénylhydrazine en milieu sulfurique. Ces trois réactions l'identifient comme un 17.21-dihydroxy-20 cétostéroïde.

Aprés chauffage en milieu sodique, il donne une fluorescence jaune, en lumière de Wood, caractérisant une cétone en 3 conjuguée à une double liaison en 4-5.

Après chauffage en milieu phosphorique à 15 %, il se développe une vive fluorescence jaune en lumière ultraviolette.

Tous ces caractères sont identiques à ceux d'un échantillon FF pur.

Le deuxième stéroïde, présent exclusivement dans la fraction conjuguée, a un Rf de 0,51 ; comme le précédent, il a une chaîne latérale 17-21-dihydroxylée-20 cétonique. Il donne également une fluorescence jaune en lumière de Wood après chauffage en milieu phosphorique. Par contre, le noyau A est saturé (pas de fluorescence jaune en lumière ultraviolette après chauffage en milieu sodique). De plus, il est fluoré : en effet, après élution et minéralisation, nous avons pu caractériser et doser le fluor (réaction avec le nitrate de thorium à 0,02 % en présence de jaune d'alizarine). La recherche de fluor dans les éluats des autres stéroïdes des mêmes chromatogrammes, a donné des résultats négatifs.

Discussion. — Étant donné la faible quantité des stéroïdes isolés, l'analyse spectrographique infrarouge des deux composés n'a pas été possible. Cependant, la concordance de l'appréciation semi-quantitative des taches du chromatogramme et des dosages effectués sur les éluats par la réaction à la

phénylhydrazine, le pouvoir formaldéhydogénique et le dosage du fluor (un atome par molécule de stéroïde) nous semble suffisant pour justifier nos conclusions.

Nous estimons que la découverte de ces deux métabolites fluorés offre une hypothèse de travail pour élucider les propriétés physiologiques remarquables du composé administré.

PHYSIOLOGIE BACTÉRIENNE. — *Colicines et prolysines.* Note (*) de MM. **Jacques Panijel** et **Joseph Huppert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La production de prolysine, qui accompagne généralement la multiplication des phages virulents et tempérés peut s'effectuer spontanément en dehors de tout développement de phages et être induite par irradiation ultraviolette chez certaines bactéries colicinogènes non lysogènes.

Dans une série de publications antérieures ([1]), nous avons montré que la multiplication des phages virulents ou tempérés s'accompagnait toujours de la production d'une substance, dotée de propriétés bien déterminées, capable notamment de lyser la poudre acétonique de bactéries.

De telles substances, que nous avons proposé d'appeler « prolysines », voulant marquer par là qu'elles ne se comportent pas comme des enzymes protéolytiques, ne peuvent être identifiées avec les « bactériocines » étudiées par P. Fredericq ([2]). En effet, bien qu'elles soient les unes et les autres de nature protéique :

a. les bactériocines manifestent exclusivement une activité bactéricide sur les bactéries vivantes, alors que les prolysines, régulièrement actives sur poudre acétonique de bactéries, manifestent leur activité éventuelle sur les bactéries vivantes au niveau de certaines synthèses d'antigènes, et non pas à celui des mécanismes de division ([3]);

b. les bactéries bactériocinogènes sont, sauf exception ([4]) résistantes à leur bactériocines, tandis que les bactéries d'une culture productrice de prolysine sont dans certaines conditions sensibles à cette prolysine;

c. enfin et surtout, il n'a pas encore été possible de mettre en évidence une synthèse de bactériocines accompagnant le développement des phages.

Ces observations qui marquent une nette distinction entre les modes d'action des deux types de substances, ne prouvent pas cependant qu'elles soient sans point commun pour ce qui concerne leurs mécanismes de

(*) Séance du 19 décembre 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 745, 1168, 1452 et 2465.

([2]) *Ann. Inst. Pasteur*, **84**, 1953, p. 294.

([3]) V. Sertic et N. A. Boulgakov, *C. R. Soc. Biol.*, **126**, 1937, p. 734.

([4]) F. J. Ryan, P. Fried et E. Mukai, *Bioch. Bioph. Acta*, **18**, 1955, p. 131.

synthèse. La présente Note apporte un certain nombre d'arguments en faveur d'une telle hypothèse.

A. Un certain nombre de souches de *Escherichia coli*, telles que *E. coli CA* 7, *E. coli ML* qui sont spontanément productrices de colicine sont également spontanément productrices de prolysines, hors de l'intervention de tout phage infectant; bien mieux, la prolysine apparaît dans les conditions mêmes qui déterminent la production de colicine notamment chez les cultures ayant déjà atteint la phase stationnaire de croissance soit uniquement en bouillon (cas de *E. coli ML*), soit également en milieu synthétique (cas de *E. coli CA* 7).

B. Jacob et coll. ([5]) et Fredericq ([6]) ont montré qu'il existait des souches de *E. coli* susceptibles de produire la colicine après induction par irradiation ultraviolette. C'est le cas, aussi bien pour des souches déjà lysogènes telles que *E. coli ML* que pour des souches certainement non lysogènes telles que *E. coli CA* 18. Or nous avons observé en l'un et l'autre cas que l'induction s'effectuait non seulement pour la colicine mais également pour la prolysine : ainsi par exemple, en milieu synthétique 70 ([1]), les premières traces de colicine apparaissent à la 80e minute après irradiation chez *E. coli ML*, les premières traces de prolysine à la 95e minute; en bouillon, ces temps sont respectivement de 40 et 50 mn. Chez *E. coli CA* 18, qui permet d'éliminer toute interférence avec les phénomènes de lysogénie, et qui ne se manifeste pas, comme l'a bien vu P. Fredericq ([6]), le phénomène de lyse massive d'induction qui semble propre aux souches lysogènes, la production de prolysine commence avant la 35e minute en bouillon et avant la 60e minute en milieu synthétique 70. Ultérieurement, aussi bien chez *E. coli ML* que chez *E. coli CA* 18 et quel que soit le milieu, les quantités de colicine présente et celles de prolysine augmentent parallèlement sans qu'on puisse décider si le décalage existant entre les temps d'apparition des deux substances est significatif ou s'il est dû à la différence de sensibilité entre les méthodes de dosage (les conditions de titration permettent en effet de titrer l'activité colicine sur une quantité de milieu dix fois plus faible que celle nécessaire au dosage de la prolysine).

C. Ces divers résultats posent évidemment la question de savoir si les deux activités ne sont pas, dans le cas de souches telles que *E. coli ML* ou *CA* 18, le fait d'une seule et même substance.

Les expériences d'adsorption que nous avons effectuées prouvent qu'il n'en est rien. En effet, la colicine ne s'adsorbe pas sur la poudre acétonique de bactéries et peut être totalement récupérée après une mise en contact de 35 mn à 37° avec la poudre acétonique. En prolongeant ce temps de

([5]) F. Jacob, L. Siminovitch et E. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, **83**, 1952, p. 315.
([6]) *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1954, p. 1276.

contact, une quantité croissante de substance est inactivée par la chaleur. Or, à l'inverse, la prolysine est totalement adsorbée sur la poudre acétonique en 10 à 15 mn. L'expérience complémentaire permet de montrer d'autre part que sur les bactéries sensibles vivantes (*E. coli* φ), la colicine est totalement adsorbée si la concentration limite est atteinte, tandis que 50 % de la prolysine reste encore inadsorbée dans le milieu.

Bien que nous ne possédions pas encore d'interprétation définitive de ces résultats, on ne peut manquer d'être frappé par les relations existant entre deux types de substances aussi différentes que prolysines et colicines : si l'on rappelle que R. Latarjet et P. Fredericq [7] ont réussi à identifier la colicine K avec la protéine léthale du flagelle de T 6, et que nous avons nous-mêmes démontré la généralité du phénomène de production de la prolysine lors de la multiplication des phages, l'intérêt de ces relations apparaît d'autant plus vif pour ce qui concerne l'étude biochimique des mécanismes de synthèse des phages.

VIROLOGIE. — *Multiplication du virus rabique, (virus fixe et virus des rues) dans les cultures de tissus en dialyse.* Note (*) de M. **Jean Vieuchange**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La technique de culture des tissus en dialyse permet d'obtenir la multiplication du virus rabique *in vitro*, qu'il s'agisse du virus fixe ou du virus des rues. La comparaison des résultats obtenus avec cette technique d'une part et la technique ordinaire des tubes roulants d'autre part, souligne l'intérêt de la culture des tissus en dialyse pour l'étude du virus de la rage.

La méthode de culture des tissus en tubes roulants a permis la culture du virus rabique fixe [1]. Toutefois, dans les divers essais de culture du virus fixe, la dernière dilution virulente de la phase liquide des cultures avait été en général de 1 % et avait été une seule fois de 1 pour 200. Ce taux du virus dans les liquides de culture a vraisemblablement été à l'origine de l'échec de certains essais : c'est ainsi que ce matériel s'était révélé impropre à la vaccination du lapin et à la réaction de déviation du complément. D'autre part, la méthode de culture des tissus en tubes roulants n'a pas donné de résultats régulièrement positifs pour la culture du virus rabique des rues [2].

---

(7) *Virology*, 1, 1955, p. 100.

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) R. Béquignon, J. Gruest, C. Vialat et J. Vieuchange, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1162.

(2) J. Vieuchange, C. Vialat, J. Gruest et R. Béquignon, à paraître *in Ann. Institut Pasteur*.

La divergence des résultats obtenus au moyen de la technique ordinaire des tubes roulants, pour le virus des rues, d'une part, et le virus fixe, d'autre part, est probablement en corrélation avec la durée respective de la période d'incubation des deux souches.

Ceci nous a conduit à utiliser, pour la culture du virus rabique, la méthode de culture de tissus en dialyse que nous avons précédemment décrite ([3]) et qui permet d'espacer beaucoup les changements du milieu nutritif qui se trouve directement au contact de la culture de tissus. Rappelons qu'avec cette technique la culture de tissu est disposée sur les parois d'un tube dialyseur dont le fond est constitué par une membrane de cellophane, la culture étant pratiquée comme s'il s'agissait d'un tube ordinaire. Ce tube est placé dans un tube plus gros qui contient le milieu contre lequel est effectuée la dialyse.

Dans les essais dont nous rapportons les résultats, le liquide dialyseur choisi était le milieu nutritif lui-même. Les changements du liquide de dialyse ou liquide extérieur étaient faits au même rythme que les changements du milieu nutritif des tubes ordinaires, soit entre 3 et 7 jours. Le liquide intérieur des tubes dialyseurs, était changé à des intervalles de temps identiques ou beaucoup plus longs, pouvant atteindre 40 jours.

Virus rabique fixe. — Dans un essai, nous avons commencé par comparer les taux respectifs du virus libéré, d'une part, dans les cultures en tubes roulants ordinaires et, d'autre part, dans le liquide intérieur des tubes dialyseurs, le tissu cultivé étant le cerveau d'embryon de souris. Ce titrage comparatif a été effectué le 4e jour après l'inoculation du virus (0,1 ml d'une suspension à 1 % en poids de cerveau de lapin infecté). Des dilutions ont été effectuées avec les liquides rassemblés de chaque série de tubes; ces liquides étaient préalablement centrifugés pour éliminer toute cellule. Les dilutions étaient inoculées au lapin par voie intracérébrale. La dernière dilution virulente des liquides des cultures en tubes roulants ordinaires était de 1 %, alors que celle des liquides intérieurs des cultures en tubes dialyseurs atteignait 1 ‰.

De plus, la virulence des cultures en tubes dialyseurs a été titrée à l'occasion des 2e, 3e, 7e et 9e changements de milieu. Le liquide intérieur prélevé à l'occasion de ces divers changements était virulent jusqu'au 1/1000e le 9e jour, au 1/1000e le 18e jour, au 1/100e le 94e jour et au 1/100e le 162e jour. Signalons que dans les conditions de nos expériences le virus n'a jamais diffusé à l'extérieur du tube dialyseur.

Virus rabique des rues. — De même que dans l'essai effectué avec le virus fixe, le tissu choisi a été le cerveau d'embryon de souris. Au 11e jour,

---

([3]) J. VIEUCHANGE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1869.

les cultures de tissus ont été ensemencées avec le virus rabique des rues, souche Ca (0,2 ml d'une suspension au 1/100e en poids de cerveau de lapin infecté). Le délai séparant les changements du liquide extérieur des tubes dialyseurs a varié de 3 à 5 jours; les changements du milieu nutritif de la culture en tube roulant ordinaire étaient effectués parallèlement. Par contre, le liquide intérieur des tubes dialyseurs n'a été changé que trois fois pendant toute la durée de l'essai — bien que celle-ci ait été de 80 jours. Le liquide intérieur a été prélevé à l'occasion de ces changements et la virulence recherchée séparément pour chacun des tubes de culture par inoculation intracérébrale au lapin, le liquide de culture étant centrifugé avant l'inoculation afin d'éliminer les cellules. La virulence de trois cultures en tubes dialyseurs a été contrôlée le 20e jour (1er prélèvement), le 47e jour (2e prélèvement) et le 80e jour (3e prélèvement). Les liquides de tous les tubes quel qu'ait été le moment du prélèvement, ont été constamment virulents, les lapins étant pris de rage typique entre le 11e et le 16e jour après l'inoculation intracérébrale. Par contre, la recherche de la virulence du liquide prélevé dans la culture effectuée en tube roulant ordinaire, à l'occasion du 1er changement de milieu (4e jour) et du 5e changement (20e jour) a été totalement négative.

Nos recherches ont porté sur la multiplication du virus; les observations encore incomplètes, faites au cours de l'examen des cellules infectées seront données ultérieurement.

Conclusions. — L'utilisation de la méthode de culture des tissus en dialyse permet d'obtenir la multiplication du virus rabique *in vitro*, qu'il s'agisse du virus fixe ou du virus des rues.

1° En ce qui concerne le virus fixe, la comparaison du taux de virus obtenu respectivement dans les cultures en tubes roulants ordinaires, d'une part, et dans les cultures des tissus en dialyse, d'autre part, montre que ce taux est plus élevé dans les cultures en dialyse.

2° Alors que la culture des tissus en tubes roulants ordinaires ne permet pas d'obtenir une multiplication régulière du virus rabique des rues, au contraire avec les cultures de tissus en dialyse la virulence est retrouvée dans les diverses cultures ensemencées avec cette souche et d'une façon régulière dans les divers essais pratiqués au cours d'une culture donnée. Il y a libération effective du virus dans le milieu nutritif.

La comparaison des résultats obtenus avec les deux techniques de culture de tissu, culture en tubes roulants, d'une part, et culture en dialyse, d'autre part, montre l'intérêt de cette dernière technique pour la culture *in vitro*, du virus rabique.

IMMUNOCHIMIE. — *Propriétés antigéniques de la sérum-albumine cristallisée de Cheval traitée par le formol et la chaleur.* Note de M. **Jean-Jacques Pérez** et Mlle **Cécile Sergent**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'albumine ainsi traitée perd presque complètement son antigénicité et n'acquiert pas une nouvelle spécificité antigénique.

Dans une Note précédente (1), nous avons vu que l'albumine cristallisée du sérum de Cheval traitée par le formol, dans des conditions données, puis chauffée 12 h à 100° perdait presque complètement la propriété de précipiter avec les immunsérums de Lapin anti-albumine (2). Pour savoir si la disparition du pouvoir précipitant était due — comme dans le cas du plasma despécifié (3) — à un changement de spécificité de l'albumine nous avons cherché à provoquer — chez le Lapin — la formation d'anticorps précipitants par immunisation avec de l'albumine formolée et chauffée 12 h (A. F. C.). Pour cela, les Lapins ont été soumis, comme précédemment avec l'albumine naturelle, à une série d'injections intraveineuses d'A. F. C. adsorbée sur de l'alumine. L'A. F. C. s'est révélée ainsi douée d'un très faible pouvoir antigénique, beaucoup plus faible encore que celui du plasma ou de la fraction V bovine déspécifiés (4). En effet, quel que soit le rythme des injections : 1° il a toujours fallu un beaucoup plus grand nombre d'injections pour obtenir des sérums précipitants avec l'A. F. C. qu'avec l'albumine; 2° le quart seulement des animaux en expérience a donné un taux appréciable d'anticorps précipitants; 3° ce taux n'a atteint ou dépassé 0,100 mg (évalué en azote) par centimètre cube que chez deux animaux sur 25 alors qu'il a atteint jusqu'à 1 mg avec l'albumine naturelle; 4° enfin la présence des anticorps a souvent été assez fugace.

Avec les immunsérums renfermant suffisamment d'anticorps, nous avons étudié quantitativement, comme précédemment, le pouvoir précipitant de l'A. F. C. et de l'albumine (1). Les résultats obtenus avec un de ces immunsérums sont consignés dans le tableau ci-après.

Ce tableau montre que le sérum anti-A. F. C. précipite aussi avec les albumines normales. Mais, avec les A. F. C. : 1° le maximum de précipitation et la zone d'équivalence sont déplacés vers les plus grandes concentrations en antigène; 2° les quantités de complexe antigène-anticorps

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1181.

(2) Plus précisément : l'A. F. C. précipite un peu avec certains immunsérums anti-albumine et ne précipite pas avec d'autres.

(3) J. J. Pérez et C. Sergent, *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 1861.

(4) J. J. Pérez et J. Storck, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **36**, 1954, p. 1067-1075.

précipitées sont plus élevées. Mais, si les quantités de complexe précipité sont plus grandes avec l'A. F. C. qu'avec l'albumine, la quantité d'anticorps précipitée, à la zone d'équivalence est, dans les deux cas, aux erreurs de mesure près, sensiblement la même. L'albumine ne donne donc pas, à proprement parler, une réaction croisée avec les anticorps anti-A. F. C. car, dans une réaction croisée, l'antigène hétérologue ne précipite qu'une partie des anticorps. On pourrait penser que les A. F. C. sont mélangées à une petite quantité d'albumine non modifiée par le traitement et que ce sont ces albumines seules qui ont provoqué chez l'animal la formation d'anticorps. Les immunsérums ne renfermeraient donc que des anticorps anti-albumine. La plus grande quantité de complexe antigène-anticorps précipité avec l'A. F. C. qu'avec l'albumine résulterait simplement d'une adsorption de l'albumine normale sur les grosses molécules d'A. F. C.

Addition de quantités variables d'antigène
(A. F. C. *ou albumine cristallisée*) *à* 1 *cm*^{3} *d'immunsérum anti*-A. F. C.

Antigène ajouté (mg d'N).	Antigène. Albumine cristallisée.			A. F. C.		
	N précipité.	N anticorps.	Surnageants.	N précipité.	N anticorps.	Surnageants.
0,0016	0,030	0,028	antic.	0,015	0,013	antic.
0,0032	0,052	0,049	»	0,027	0,0248	»
0,0064	0,069	0,062	0	0,043	0,0366	»
0,0112	0,075	0,0638	?	0,059	0,0478	»
0,0160	0,082	–	antig.	0,067	0,051	»
0,0400	0,038	–	»	0,095	0,055	»
0,0570	–	–	–	0,116	0,059	traces des 2
0,0965	–	–	–	0,146	–	antig.
0,178	–	–	–	0,175	–	»
0,715	–	–	–	0,004	–	»

L'abréviation antic. signifie la présence d'anticorps dans le liquide surnageant le précipité et l'abréviation antig. la présence d'antigène.

Mais la possibilité de la présence d'albumine naturelle mélangée à l'A. F. C. ne paraît pas pouvoir être retenue car, dans ce cas, en ajoutant suffisamment d'A. F. C. à un sérum anti-albumine, on devrait précipiter tous les anticorps; or, nous l'avons vu (1), il n'en est pas ainsi. La précipitation des immunsérums anti-A. F. C. avec l'albumine et l'A. F. C. pourrait s'expliquer aussi par la présence d'une trace d'impureté peu antigénique, impureté non modifiée par le formol et la chaleur, et les immunsérums

(5) La quantité de complexe antigène-anticorps étant plus élevée avec l'AFC qu'avec l'albumine simplement parce que la molécule d'AFC est plus volumineuse que celle d'albumine.

anti-A. F. C. renfermeraient, en réalité, des anticorps contre cette impureté, d'où la précipitation avec les albumines et les A. F. C. Mais, si tel était le cas, le liquide surnageant le précipité dans les zones d'excès d'anticorps et d'équivalence, dans le système albumine-immunsérum anti-A. F. C., devrait précipiter par addition de sérum anti-albumine. Or, il n'en est rien. Il faut donc admettre que les A. F. C. suscitent chez le Lapin la formation d'anticorps qui précipitent aussi bien avec les albumines naturelles qu'avec les A. F. C. (5). Ce fait ne paraît pouvoir s'expliquer qu'en admettant qu'une partie de la topographie de surface de l'albumine n'est pas modifiée par l'action du formol et de la chaleur.

En résumé, l'albumine cristallisée traitée par le formol et la chaleur — dans des conditions données — n'acquiert pas — au contraire du plasma — une nouvelle spécificité antigénique, mais perd presque totalement le pouvoir de susciter la formation d'anticorps précipitants chez le Lapin.

IMMUNOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action des antibiotiques sur l'immunité. III. Action de la dihydrostreptomycine sur la production d'anticorps vis-à-vis d'un antigène particulaire.* Note (*) de MM. **Aldo Farhi** et **André Lamensans**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez des lapins immunisés avec des hématies de mouton, le taux des hémolysines est plus élevé si les animaux sont traités par la dihydrostreptomycine.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que le chloramphénicol exerce une action légèrement défavorable sur la formation des anticorps chez le lapin immunisé avec un antigène particulaire non microbien : hématies de mouton. Le présent travail porte sur l'action de la dihydrostreptomycine chez des lapins soumis à des injections de ce même antigène.

1. Techniques. — L'expérience a porté sur 30 lapins blancs, mâles, de poids moyen : 2,5 kg, répartis selon les nombres au hasard, en deux groupes de 15 lapins : le groupe A, immunisé, témoin ; le groupe B, immunisé et traité par la dihydrostreptomycine.

Traitement. — Les animaux du groupe témoin A, ont reçu, par voie intramusculaire, deux injections quotidiennes d'eau physiologique apyrogène stérile. Les animaux du groupe B ont reçu, par voie intramusculaire, une solution de sulfate de dihydrostreptomycine dans de l'eau physiologique apyrogène stérile, à raison de 45 mg d'antibiotique par kilogramme de poids et par jour, en deux injections. Le traitement, commencé 24 h avant le début

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1894.

de l'immunisation, fut poursuivi jusqu'au jour précédant le prélèvement de sang.

Les protocoles d'immunisation et de dosages, ainsi que les conditions de vie des animaux ont été les mêmes que ceux indiqués dans notre précédente Note.

2. Résultats. — Les taux de dilution des sérums, correspondant à 50 % d'hémolyse, sont indiqués dans le tableau suivant :

Groupe A (lapins témoins).				Groupe B (lapins traités).			
Sérum n°	Dilution.	Sérum n°	Dilution.	Sérum n°	Dilution.	Sérum n°	Dilution.
3...	1/3 300	25...	1/ 7 100	2...	1/ 7 600	22...	1/14 200
1...	1/4 700	15...	1/10 400	12...	1/10 000	4...	1/15 600
13...	1/5 600	29...	1/11 600	10...	1/10 200	30...	1/18 500
9...	1/6 000	11...	1/12 800	14...	1/10 600	16...	1/19 200
7...	1/6 200	17...	1/18 500	20...	1/10 800	26...	1/22 700
27...	1/6 200	5...	1/23 800	24...	1/11 300	8...	1/29 400
21...	1/7 000	19...	1/29 400	6...	1/13 500	28...	1/29 400
23...	(*)			18...	(*)		
Taux moyen : 1/9 100				Taux moyen : 1/13 500			

(*) Lapin mort au cours de l'expérience.

3. Interprétation des résultats. — L'épreuve statistique du « *t* » test a montré que la différence entre les groupes A et B est nettement significative ($P < 0{,}02$).

4. Conclusion. — Le taux des hémolysines chez des lapins immunisés avec des hématies de mouton est plus élevé si les animaux sont traités par la dihydrostreptomycine.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Constatations morphologiques et sérologiques faites chez des enfants tunisiens atteints de trachome dans l'oasis de Tozeur.* Note (*) de MM. **Paul Giroud, Gérard Renoux** et **François Malnou**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Sur les frottis de conjonctive d'enfants trachomateux, on met en évidence d'une façon indiscutable des éléments de 200 à 500 mμ, colorés en rouge au Macchiavello modifié. Ils ont à peu près la même morphologie, la même évolution que les agents de la psittacose en culture pulmonaire. Certains sérums d'enfants fixent ou agglutinent les antigènes du même groupe.

L'importance considérable du trachome dans divers pays est bien reconnue et, cependant, on discute encore son origine. Les constatations que nous voulons rapporter sont les premiers résultats que nous avons pu obtenir grâce à l'aide du Ministère de la Santé du Gouvernement Tunisien, elles sont morphologiques et sérologiques. Elles concernent des

(*) Séance du 19 décembre 1955.

enfants atteints d'affection aiguë car c'est bien chez eux que l'on peut trouver à l'état le plus pur l'affection originelle.

Constatations morphologiques. — Elles ont été faites sur 13 enfants, dont 10 avaient de 3 à 8 ans. Il y avait 6 filles et 7 garçons : 3 TR I, 4 TR II, 6 TR III. Pour chacun d'entre eux, trois frottis étaient exécutés suivant la technique de Mitsui. Le prélèvement était pratiqué au niveau de la paupière supérieure avec une lamelle qui servait ensuite à l'étalement. La coloration utilisée était un Macchiavello modifié, remplaçant la fuchsine basique par la fuchsine phéniquée de Ziehl, diluée au 1/5[e], en conservant les autres temps de la technique primitive : lavage, différenciation rapide à l'acide citrique à 0,25 %, lavage et recoloration légère au bleu de méthylène à 1 %. Les frottis sont légèrement bleu violacé. Cette modification rend la différenciation beaucoup plus facile. Dans six cas, on constate des éléments bactériens typiques : bactéries en chaîne, diphtériformes, diplobacilles. A côté de ces éléments, on en voit d'autres rappelant l'aspect de *Rickettsia conjonctivæ bovis* ou ayant des aspects de confetti à la surface des cellules. Pour certains, on voit toute la transition entre la bactérie et l'élément mal défini. Mais ce que l'on voit surtout, dans 9 cas sur 13, ce sont des éléments de 200 à 500 mμ, colorés en rouge rubis, apparaissant d'une façon éclatante sur le bleu léger cellulaire. Ces éléments séparés, arrondis, peuvent être au nombre d'une dizaine, également dispersés dans une cellule sans que le protoplasme subisse de transformation. D'autres fois, au contraire, ces éléments centrent des logettes semblant creuses et qui doivent représenter la nécrose protoplasmique provoquée par la présence de l'élément virulent. Il peut, là aussi, y avoir un certain nombre d'éléments plus ou moins rapprochés, mais au lieu de voir ceux-ci dispersés, phagocytés dans les polynucléaires, on peut avoir dans les grandes cellules épithéliales un amas d'une centaine d'éléments punctiformes, les uns colorés en rouge rubis, les autres légèrement bleutés, ressemblant à s'y méprendre à ceux de la psittacose en culture pulmonaire. Dans la même cellule épithéliale, on peut voir aussi des éléments séparés de même dimension et de même morphologie, le protoplasme ne semblant pas modifié. Dans d'autres frottis, les éléments punctiformes sont dispersés à l'extérieur des cellules et colorés en rouge ou en bleu. On voit aussi des masses de 8 à 12 μ de large, colorées en rouge vif et ayant à leur périphérie une couronne bleutée qui semble représenter le noyau repoussé à la périphérie de la cellule et la cellule elle-même ne contient plus que les éléments virulents. L'interprétation de ces aspects ne peut être faite que si l'on connaît et si l'on a suivi l'évolution complète des rickettsies classiques cultivant sur des organismes ou des membranes plus ou moins sensibles. D'autre part, on constate de véritables colonies colorées en rouge rubis, légèrement allongées, de 3 à 4 μ de long sur 2 de large, semblant operculées

et situées en dehors de toute cellule comme on voit aussi de véritables colonies au cours de l'évolution des rickettsies.

On peut conclure que la technique rapportée permet de dissocier les agents virulents ou leurs représentants des divers grains ou éléments habituellement décrits, mais dont on ne peut affirmer l'origine avec la coloration de May-Grünwald-Giemsa employée classiquement. Les éléments décrits ont une dimension un peu plus grande, la même morphologie et la même évolution que l'agent de la psittacose cultivant dans le poumon.

Tests sérologiques. — Ces constatations morphologiques que nous attendions ne pouvaient que confirmer l'hypothèse d'une affection locale dépendant d'une affection de base générale et dont nous devions donner la preuve sérologique. Dans un premier essai fait en mars 1954 avec J. Jadin sur 24 sérums de trachomateux prélevés par le Docteur Van Laere comprenant des Africains adultes et des enfants déjà âgés, de Kigali (Ruanda-Urundi), nous avions en fixation du complément (fixation cinétique de F. Roger), 1 test positif et 3 douteux vis-à-vis de l'antigène T 13 (psittacose perroquet, culture pulmonaire).

Un deuxième essai fait en janvier 1955 avec des sérums prélevés à notre demande par M. Poleff de Rabat, comprenant des trachomes III et IV chez des adultes, nous avions en fixation 10 réactions négatives sur 10. Devant ces résultats, nous avions eu recours à la technique d'agglutination microscopique que nous considérons comme restant positive plus longtemps. Deux sérums donnaient des réponses douteuses.

Le troisième essai concerne les sérums des enfants prélevés dans l'oasis de Tozeur. Sur 9 sérums, deux sont fortement positifs en fixation du complément sur l'antigène T 13 et 5 sur 10 le sont sur un antigène du même groupe en microagglutination.

Le sérum d'enfants présentant des trachomes aigus et surtout TR II sont positifs en fixation ou en agglutination vis-à-vis d'antigènes du groupe de la psittacose.

ÉCONOMIE RURALE. — *Présence d'une Rickettsiale chez les avortons et nouveau-nés de truies atteintes de Rhinite atrophique.* Note (*) de MM. **Abel Brion** et **Michel Fontaine**, transmise par M. Gaston Ramon.

L'étiologie de la Rhinite atrophique contagieuse du Porc, maladie de la plus haute gravité économique apparue l'an dernier en France [1], est encore très imprécise. Parmi les éléments du contage présents dans le

---

(*) Séance du 19 décembre 1955.

[1] A. Brion et P. Cottereau, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 133.

mucus nasal on note, assez constamment, des microbes tels que *Corynebacterium pyogenes* et *Pasteurella multocida*, et un flagellé, *Trichomonas suis*. Mais ces micro-organismes en culture pure se sont révélés, entre nos mains, incapables de reproduire la maladie. Beaucoup plus suggestifs sont les faits qui doivent orienter les recherches vers l'existence d'un ultravirus, d'un P. P. L. O. (*Pleuro-pneumonia-like organism*), ou d'une Rickettsiale. Switzer [2] a pu transmettre une affection ressemblant, quoique moins grave, à la maladie naturelle avec des filtrats obtenus à travers des filtres Selas nº 2; ces filtrats tuent l'embryon de poulet de huit jours, et, dans le liquide péricardique, on voit des corpuscules coccoïdes colorés en bleu par le Macchiavello; le contage est inhibé par les antibiotiques. Récemment enfin, Done [3] a décrit, dans les cellules des glandes muqueuses de la pituitaire, des inclusions intra nucléaires, les unes relativement grosses (de 8 à 12 μ), en morula, Feulgenpositives, colorées en bleu par le Giemsa, les autres, situées sur le pourtour des premières, plus petites (moins de 3 μ), Feulgen-négatives, colorées en rose par le Giemsa. Cet auteur y voit les témoins d'une infection par un ultravirus.

Nous venons d'observer, chez des avortons et des nouveau-nés de truies atteintes de Rhinite atrophique, des corpuscules qui nous paraissent devoir être considérés comme des Rickettsiales.

Une truie malade a avorté de sept porcelets dans des conditions telles que l'hypothèse d'une infection utérine était bannie (après transport en chemin de fer et camions, et absence de nourriture pendant deux jours). Toutefois, si trois enveloppes sont normales, trois présentent des suffusions hémorragiques et une infiltration œdémateuse en traînées, et la dernière est épaissie et finement granuleuse à sa face interne. Les avortons ont un foie friable, localement dégénéré; le péricarde contient une certaine quantité de liquide séreux; l'épicarde porte des pétéchies; les méninges sont nettement congestionnées.

Dans le foie et le cerveau de tous les avortons, nous remarquons, avec la coloration de Macchiavello, de petits corpuscules intracytoplasmiques, colorés en rouge vif, mesurant de 0,3 à 0,5 μ. Ils sont disposés en amas, ou répartis en couronne autour du noyau. On en compte ainsi de 5 à 50 par cellule. D'autres sont libres dans les préparations. Ces corpuscules sont très nombreux dans le foie, plus rares dans le cerveau.

Une seconde truie met bas, à terme, dix porcelets, dont neuf vivants et un mort; un nouveau-né meurt après quelques heures, et un autre sera écrasé par la mère à l'âge de trois jours. Le porcelet mort-né a le nez dévié sur le côté; ses poumons n'ont pas respiré; la plèvre contient une dizaine

---

(2) *J. Amer. Vet. Med. As.*, **123**, 1953, p. 45-47.
(3) *The Vet. Rec.*, **67**, 1955, p. 525-527.

de centimètres cubes de liquide rosé; les méninges cérébrales sont congestionnées en zone occipitale; le foie est jaune et friable. Le foie des deux autres porcelets morts a le même aspect.

Sur les frottis de foie de ces trois sujets, nous retrouvons, d'une part, les mêmes corpuscules que précédemment; d'autre part, certaines cellules portent, dans leur cytoplasme, des corps granuleux bien plus volumineux, mesurant de 1 à 3 μ de diamètre, ronds ou légèrement ovalaires. Ils sont colorés en bleu foncé par le Macchiavello. On en compte généralement un, parfois deux, par cellule.

Des expériences d'inoculation à l'aide de ce matériel sont en cours chez la Souris et chez le Porcelet nouveau-né. Nous nous proposons également de rechercher ces corpuscules dans les tissus du nez, après décalcification lente des parties osseuses.

Mais étant donné ce que nous savons de l'antibiosensibilité du germe responsable de la Rhinite atrophique, il était possible de supposer que celui-ci est une Rickettsiale. Or, les corpuscules que nous avons vus répondent bien, par leur morphologie double de corps initiaux et de corps élémentaires, par leurs affinités tinctoriales vis-à-vis de la coloration spécifique de Macchiavello, par leur position intra-cytoplasmique, par leurs dimensions, à une classification dans l'ordre des Rickettsiales, famille des *Chlamydozoaceæ*, genre Chlamydozoon (synonymes : Néo-Rickettsies, Para-Rickettsies). Le fait que nous les avons trouvés sur des avortons et des nouveau-nés impose une nouvelle théorie étiologique de la Rhinite atrophique, celle de la contamination anté-natale par la mère infectée.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 11 juillet 1955.)

Note présentée le même jour, de MM. *Wladyslaw Chodkiewicz, Paul Cadiot* et *Antoine Willemart*, Glycols $\alpha.\alpha'$-diacétyléniques conjugués dissymétriques :

Page 212, 4e ligne du résumé, *au lieu de* diacétyléniques, *lire* monoacétyléniques.

(*Comptes rendus* du 10 octobre 1955.)

Note présentée le même jour, de MM. *Jean Magné* et *Maurice Mattauer*, Présence de « Bartonien » dans l'Ouarsenis oriental (Algérie) :

Page 974, 13e ligne, *au lieu de* Shoklina, *lire* Shokhina.
» » 23e ligne, *au lieu de* Shoklina, *lire* Shokhina.
» » 26e ligne, au lieu de *Bolivina modysensis*, lire *Bolivina moodysensis*.
» » 35e ligne, au lieu de *Uvigerina cf. chavanensis*, lire *Uvigerina cf. havanensis*.
» » 37e ligne, *au lieu de* Cushman et Tens, *lire* Cushman et Renz.
» 975, 10e ligne, *au lieu de* Bartonien supérieur (3), *lire* Bartonien supérieur (8) et *au lieu de* la présence de Miogypsines (8), *lire* la présence de Miogypsines (2).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 JANVIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation des décrets, en date du 16 décembre 1955, portant approbation des élections que l'Académie a faites de MM. **ERNST GÄUMANN** et **ALFRED BLALOCK**, pour occuper, parmi les Associés étrangers, les places vacantes par le décès de M. *Alfred Blakeslee* et de Sir *Alexander Fleming*.

Il est donné lecture de ces décrets.

M. **LOUIS FAGE** signale à l'Académie la présence de M. **UMBERTO D'ANCONA**, Professeur à l'Université de Padoue. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *L'allure asymptotique des fonctions entières d'ordre fini.* Note de M. **ARNAUD DENJOY**.

Dans sa Note présentée à l'Académie le 8 juillet 1907, en plus du théorème, démontré en 1929 par Ahlfors, sur le nombre maximum des valeurs asymptotiques d'une fonction entière d'ordre fini, l'auteur énonçait des propositions dont l'étude n'a jamais été poursuivie. Il développe ici les démonstrations, longtemps oubliées par lui et récemment retrouvées, de plusieurs points de la Note ancienne.

Outre un théorème I (le nombre des points critiques transcendants de la fonction inverse d'une fonction entière d'ordre ρ n'excède pas 2ρ), démontré par Ahlfors en 1929, ma Note du 8 juillet 1907 donnait comme vraisemblables (les méthodes d'Ahlfors les justifieraient certainement) un théorème I *bis* et d'autres propositions qui n'ont pas été remarqués. Je les avais établis dans des cas particuliers, par des raisonnements poursuivis mentalement, sans mise au net par rédaction, et j'avais admis imprudemment leur extension aux hypothèses les plus générales. Après les avoir longtemps oubliées, j'ai retrouvé ces démonstrations que l'expose ci-après.

THÉORÈME I *bis*. — *Si la fonction* F(z) *définie dans le plan de la variable complexe* z *est entière d'ordre apparent fini* ρ, *le nombre des différentes approxi-*

mations asymptotiques $P(z)$ *de* $F(z)$, *constantes ou entières d'ordre inférieur à* $\mu = [2 + (1/\rho)]^{-1}$ *ne surpasse pas* 2ρ.

Il nous sera utile de procéder à une brève étude préliminaire. Soit $P(z) = \sum a_n z^n$ une fonction entière d'ordre fini positif ν. Sensiblement : $\log|P(z)|$ est d'ordre maximum $|z^\nu|$ et $|a_n|$ d'ordre maximum $n^{-n/\nu}$; plus précisément :

$$\nu = \overline{\lim_{z\,\infty}} \frac{\log\log|P(z)|}{\log|z|} = \overline{\lim_{n\,\infty}} \frac{n \log n}{\log \frac{1}{|a_n|}}.$$

Soit $\sigma > 0$, $\nu\sigma < 1$ et

$$(1) \qquad I(\lambda) = \int_0^\infty P(\lambda z^{\sigma+i\tau}) e^{-z}\, dz,$$

l'intégrale étant prise suivant un rayon $R = R(\theta)$ ($z = re^{i\theta}$, θ constant) de l'angle $A[|\theta| < (\pi/2) - \varepsilon](\varepsilon > 0)$, avec

$$(2) \qquad u = z^{\sigma+i\tau} = se^{i\varphi}, \qquad \log s = \sigma \log r - \theta\tau, \qquad \varphi = \tau \log r + \sigma\theta;$$

$I(\lambda)$ est une fonction entière de λ, soit $I(\lambda) = \sum b_n \lambda^n = \sum a_n \beta_n \lambda^n$, si

$$\beta_n = \int_0^\infty z^{n(\sigma+i\tau)} e^{-z}\, dz = \Gamma(n\sigma + ni\tau - 1).$$

Or, pour $\mathcal{R}(x) > 0$ infiniment grand, $\log \Gamma(x) = x \log x (1 + \varepsilon_x)$, ε_x étant infiniment petit. Donc $\log|\Gamma(n\sigma + in\tau - 1)| \sim \sigma n \log n$. On en conclut que l'ordre $\varkappa$ de $I(\lambda)$ est tel que $-1/\varkappa = -1/\nu + \sigma$ ou $\varkappa = \nu/(1 - \nu\sigma)$; $\varkappa$ sera $< 1/2$ si $\nu < 1/(2 + \sigma)$.

D'après le théorème de Wiman, si ν est ainsi borné, il sera impossible que, sur aucun chemin allant à l'infini dans le plan des λ, $I(\lambda)$ tende vers o, à moins d'être identiquement nul. En ce cas, $a_n = 0$, $P(z) \equiv 0$. Même conclusion si dans l'intégrale $I(\lambda)$ le facteur e^{-z} était multiplié par $e^{-1/z}$, sans influence sur l'ordre de β_n.

Dire que $P(z)$ est approché asymptotiquement par $F(z)$ signifie l'existence d'un chemin C allant à l'infini et sur lequel $F(z) - P(z)$ tend vers zéro. J'établis le théorème 1 *bis* dans le cas très particulier ou l'on suppose les chemins C rectilignes.

Si la conclusion affirmée était mise en défaut par la fonction $F(u)$, il existerait dans le plan complexe $u = se^{i\varphi}$ deux droites L_1, L_2 faisant un angle V d'ouverture $2\omega < \pi/\rho$ (nous supposons $\omega > 0$, le cas $\omega = 0$ s'étudiant autrement), et deux fonctions $P_1(z)$, $P_2(z)$ de l'espèce dite, telles que $F - P_1$ sur L_1, $F - P_2$ sur L_2, tendent vers zéro pour u infini. D'après $\mu < \rho$, $F - P_1$ et $F - P_2$ sont deux fonctions du même ordre que F; $P(u) = P_2(u) - P_1(u)$ est d'ordre inférieur à μ. Il nous suffit de démontrer que, *si* $F(u)$ *sur* L_1 *et* $F(u) - P(u)$ *sur* L_2 *tendent vers zéro pour u infini, il s'ensuit* $P(u) \equiv 0$.

Par un déplacement euclidien du plan des u, L_1 et L_2 seront issues de l'origine et bissectées par le demi-axe réel positif L_0.

Prenons σ vérifiant $2\omega/\pi < \sigma < 1/\rho$, ce qui est possible puisque $2\omega < \pi/\rho$. Donc $\omega/\sigma = (\pi/2) - \varepsilon$, avec $\varepsilon = \varepsilon(\sigma) > 0$. Posons $-\theta_1 = \theta_2 = \omega/\sigma = \pi/2 - \varepsilon$.

Dans le plan des z, l'angle A $(\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2)$ est limité par $R_1 = R(\theta_1)$ et $R_2 = R(\theta_2)$; $z^\sigma = u = se^{i\varphi}$, avec $\varphi = \sigma\theta$. A $R(\theta)$ correspond dans le plan des u la demi-droite $L(\varphi)$; à R_1 et à R_2, respectivement $L_1 = L(-\omega)$ et $L_2 = L(\omega)$; A est appliqué (conformément) sur V, $R_0 = R(0)$ venant sur $L_0 = L(0)$; $R(\theta)$ et $L(\varphi)$ sont invariants quand z (ou u) sont multipliés par un nombre réel positif. Enfin, si λ est indépendant de z, $|F(\lambda z^\sigma)| \leq e^{|\lambda z|^{\sigma\rho+\eta}}$, $\eta > 0$ décroissant à zéro pour z infini. Posons

$$H(\lambda) = \int_0^\infty F(\lambda z^\sigma)\, e^{-z}\, dz, \qquad G(\lambda) = \int_0^\infty P(\lambda z^\sigma)\, e^{-z}\, dz,$$

les intégrales étant prises suivant un rayon R de A; elles ont un sens d'après $\sigma\rho < 1$ et $\mu < 1/2$; leurs valeurs sont *indépendantes de* R et ce sont deux fonctions entières de λ. Faisons croître λ vers l'infini par valeurs réelles positives. En intégrant suivant R_1, λz^σ décrivant L_1, on voit que $H(\lambda)$ tend vers zéro pour λ réel infini positif. Intégrons suivant R_2; λz^σ décrit L_2, donc $F(\lambda z^\sigma) - P(\lambda z^\sigma)$ tend vers zéro. Il s'ensuit que $G(\lambda)$ tend vers zéro pour λ réel infini positif. Or, l'ordre de $G(\lambda)$ est $< 1/2$ puisque celui de $P(z)$ est inférieur à $\mu = 1/(2 + 1/\rho) < 1/(2 + \sigma)$. Donc $P(z) \equiv 0$.

Le théorème 1 *bis* est démontré dans ce cas particulier.

Autres théorèmes. — 1° Le choix de $\varepsilon (0 < \varepsilon < \pi/2)$ étant réglé plus loin, nous conservons les notations précédentes; $-\theta_1 = \theta_2 = (\pi/2) - \varepsilon$; $\sigma < 1/\rho$ et τ étant réels $(\sigma > 0)$, si $u = z^{\sigma + i\tau} = se^{i\varphi}$, à $R(\theta)$ correspond dans le plan des u la spirale $S(\varphi_0)$, soit $s = e^{(\varphi - \varphi_0)/b}$, si $\tau = \sigma b$;

$$\sigma(\log r - b\theta) = \log s, \; \sigma(\theta + b \log r) = \varphi, \; \sigma\theta(1 + b^2) = \varphi_0.$$

Nous supposons *b donné*; $S(\varphi_0)$ est déterminé par θ. L'écart angulaire $\varphi' - \varphi$ de $S(\varphi_0)$ et de $S(\varphi'_0)$ sur tout cercle $|u| = \text{const.}$ est égal à $\varphi'_0 - \varphi_0$. Les spirales s'échangent entre elles par homothétie ou (comme les rayons R) par rotation, centrées sur l'origine. Elles restent invariantes dans la multiplication de u par $t^{\sigma + i\tau}$ (ou t^{1+ib}), t étant réel positif.

W correspondant à A est limité par $S_1 = S(\varphi_1)$ et $S_2 = S(\varphi_2)$, homologues de R_1 et de R_2; $\delta = \varphi_2 - \varphi_1 = \sigma(1 + b^2)(\pi - 2\varepsilon)$. Le maximum d de δ est $(1 + b^2)\pi/\rho$ quand σ et ε varient. S_0 sera $S(0)$, homologue de R_0.

D'après l'expression de $\log s$, l'ordre de $\log F|(\lambda z^{\sigma + i\tau})|$ en $|z|$ dans A est au plus $\sigma\rho$. L'intégrale

$$K(\lambda) = \int_0^\infty F(\lambda z^{\sigma + i\tau})\, e^{-z}\, dz$$

effectuée sur un rayon R de A a un sens, elle est indépendante de R, et c'est une fonction entière de λ.

$P_1(z)$ *et* $P_2(z)$ *étant d'ordre inférieur à* μ, *si* $F - P_1$ *sur* S_1 *et* $F - P_2$ *sur* S_2 *tendent vers* 0 *pour* z *infini, il en résulte* $P_1 \equiv P_2$.

Comme plus haut, nous faisons $P_1 = 0$, $P(z) = P_2 - P_1$; Si $\lambda = t^{\sigma+i\tau}$ (t réel positif), on trouve, en intégrant $K(\lambda)$ sur R_1 d'abord, sur R_2 ensuite, que la fonction entière, d'ordre $< 1/2$:

$$I(\lambda) = \int_0^\infty P(\lambda z^{\sigma+i\tau})\, e^{-z}\, dz$$

tend vers o sur $S_0(\lambda = t^{1+ib})$ pour λ infini. Donc $P(z) \equiv 0$.

2° *Le nombre des fonctions distinctes* $P(z)$ *d'ordre inférieur à* μ *approchées asymptotiquement par* $F(z)$ *sur des spirales* S *de même origine et de même coefficient* b *ne surpasse pas* $2\rho/(1+b^2)$.

Sinon deux de ces spirales S, S′ correspondraient à des valeurs φ_0, φ'_0 dont la différence $\delta = \varphi'_0 - \varphi_0$ est inférieure à $d = \pi(1+b^2)/\rho$. On peut donc trouver $\sigma < 1/\rho$ et $\varepsilon > 0$, de façon que $\sigma(1+b^2)(\pi - 2\varepsilon) = \delta$. Une rotation autour des origines amènera S en S_1, donc S′ en S_2. On en conclut que les deux approximations asymptotiques de $F(z)$ sur S et sur S′ sont faites par la même fonction $P(z)$.

3° *Si* $F(z)$ *entière d'ordre fini* $\rho > 1/2$ *est bornée sur une spirale* S *de coefficient* $b > \sqrt{2\rho - 1}$, $F(z)$ *est constante dans tout le plan.*

Si $b > \sqrt{2\rho - 1}$, W se recouvre lui-même au moins en partie, dès que $(1/\rho) - \sigma$ et ε sont suffisamment petits. Car le maximum d de δ surpasse alors 2π. On peut donc prendre σ et ε tels que $S(\varphi_1) = S(\varphi_2)$. Par une rotation dans le plan des u, on peut supposer $S = S(\varphi_1) = S(\varphi_2)$; W est la totalité du plan des u, les bords S_1 et S_2 de W se confondant avec S; W est appliqué sur A, par $u = z^{\sigma+i\tau}$. Soit λ un point quelconque du plan des u et $te^{i\psi}$ l'homologue de λ dans A; $\lambda = (te^{i\psi})^{\sigma+i\tau}$, avec t réel > 0 et $\theta_1 \leqq \psi \leqq \theta_2$. Si $\psi \geqq 0$, prenons l'intégrale $K(\lambda)$ sur $R(\theta_2 - \psi)$. Si $\psi \leqq 0$, intégrons sur $R(\theta_1 - \psi)$. Dans les deux cas, $\lambda z^{\sigma+i\tau}$ décrit S, et, si $a > |F(u)|$ sur S, $|K(\lambda)| < a$; $K(\lambda)$ étant borné indépendamment de λ, cette fonction entière est constante. Donc, si $F(z) = \Sigma d_n z^n$, $d_n = 0$ pour $n \geqq 1$.

$|F(z^{\sigma+i\tau})|$ étant inférieur à $e^{|z|}$ à l'infini, et borné sur R_1 et R_2, dont l'angle A est inférieur à π, que cette fonction soit bornée dans A, et par suite, que $F(u)$ soit constante dans tout le plan des u, c'est le théorème de Phragmen-Lindelöf. Mais celui-ci était ignoré en 1907 (il parut aux *Acta mathematica* de 1908), et j'avais obtenu la dernière proposition par la voie indiquée ci-dessus.

4° Passons au cas où les approximations de $F(z)$ vaudraient seulement sur des suites d'intervalles $(h_1 < |z| < h_2)$ infiniment grands par rapport à leur distance h_1 à l'origine.

Dans ma Note du 8 juillet 1907, j'affirmais que les divers théorèmes subsistaient si les approximations se maintenaient sur une suite d'intervalles (R_1, R_2) (ici dénommés h_1, h_2) sous la seule condition R_2/R_1 infiniment grand (ainsi que R_1). Je n'ai pas retrouvé la justification de cet énoncé, en admettant qu'il soit exact. Il le serait si $\log R_2/\log R_1$ est infini. Si $\overline{\lim}\,[\log R_2/\log R_1] > 1$, on obtient de nouveaux théorèmes. Mais le cas $\lim\,[\log R_2/\log R_1] = 1$ (avec R_2/R_1 infini) échappe aux raisonnements suivants.

Soit γ réel et $0 < \gamma < 1$, $\mu' = 1/(2+\gamma/\rho)$, m le plus petit entier supérieur à $2\rho/\gamma$. Considérons une suite croissante $h = h_n$ et les intervalles $j(h) = j_n(h_1 < r < h_2)$ si $h_1 = h_{1,n} = h^{1-\gamma}$, $h_2 = \lambda_{2,n} = h^{1+\gamma}$. Ces intervalles j_n sont supposés disjoints.

Dans la couronne $r \varepsilon j(h)$ du plan $z = re^{i\theta}$, soit $L'(h)$ (θ constant) un rayon quelconque, $T(z)$ une constante ou une fonction entière d'ordre inférieur à μ' et $\eta(h)$ le maximum de $|F(z) - T(z)|$ sur $L'(h)$.

THÉORÈME. — *Le nombre des* $T_i(z)$ *distinctes telles que, pour une suite* $h = h_n$ *il corresponde à chaque* T_i *un rayon* $L'_i(h)$ *sur lequel le maximum* $\eta_i(h)$ *de* $|F(z) - T_i(z)|$ *tend vers* 0 *pour* h *infini, ne dépasse pas* $2\rho/\gamma$.

Dans le cas contraire, il existerait des $T_1(z), \ldots, T_m(z)$ distinctes, répondant aux conditions de l'énoncé. Pour chacun des $h = h_n$, il y a un couple de rayons L'_i, L'_j d'angle (géométrique) $2\omega_h \leqq 2\pi/m$ et $0 < \omega_h$. Pour une infinité de h (nous supprimons les autres), le couple T_i, T_j sera le même. Nous le numérotons T_1, T_2. Nous supprimons les h pour lesquels l'angle géométrique (L'_1, L'_2) est négatif ou excède $2\pi/m$. La bissectrice intérieure de l'angle (L'_1, L'_2) a au moins une position d'accumulation. Nous prenons celle-ci pour le demi-axe réel L_0. Nous réduisons la suite des h de façon que la bissectrice des (L'_1, L'_2) tende vers L_0. D'autre part, nous faisons $T_1 = 0$, $T = T_2 - T_1$.

Soient φ_1, φ_2 les angles des rayons L'_1, L'_2 avec L_0 ; $\varphi_1 + \varphi_2$ tend vers 0 et $0 < \varphi_2 - \varphi_1 < 2\pi/m$. Donc $\overline{\lim}\, \varphi_2 = -\underline{\lim}\, \varphi_1 < \pi/m$.

D'après $m > 2\rho/\gamma$, nous pouvons prendre σ vérifiant $2/m < \sigma < \gamma/\rho$; donc $\mu' < 1/(2+\sigma)$ et $(\pi\sigma)/2 > \pi/m = [(\pi/2) - 2\varepsilon]\sigma$. Dès lors, dès que $h = h_n$ est assez grand (n dépassant certaine valeur),

$$-\left[\left(\frac{\pi}{2}\right) - \varepsilon\right]\sigma < \varphi_1 < \varphi_2 < \left[\left(\frac{\pi}{2}\right) - \varepsilon\right]\sigma.$$

Soient $-\theta_1 = \theta_2 = (\pi/2) - \varepsilon$.

Posons $g(z) = e^{-1/z - z}$. Si $z = re^{i\theta}$ est dans l'angle $A(\theta_1 \leqq \theta \leqq \theta_2)$, $\log|g(z)|$ est ainsi borné : pour $r < 1$, par $(-\sin \varepsilon/r)$; et pour $r > 1$, par $-r \sin \varepsilon$. Considérons les fonctions entières de λ

$$M(\lambda) = \int_0^\infty F(\lambda z^\sigma) g(z)\, dz, \qquad N(\lambda) = \int_0^\infty T(\lambda z^\sigma) g(z)\, dz,$$

les intégrales étant prises suivant une demi-droite quelconque $R(\theta)$ de A. Les intégrales ont un sens, et leurs valeurs sont indépendantes de θ ; $N(\lambda)$ est d'ordre inférieur à $1/2$, d'après $\mu' < 1/(2+\sigma)$; $|F(\lambda z^\sigma)|$, si λ est réel positif, *a fortiori* $|T(\lambda z^\sigma)|$, est inférieur à $e^{(\lambda r^\sigma)\rho + \eta}$ (η positif quelconque), dès $r^\sigma \lambda$ assez grand. Pour une valeur particulière de $h = h_n$, soient r_1 et r_2 fonctions de λ, tels que $\lambda r_1^\sigma = h_1 = h_{1,n}$, $\lambda r_2^\sigma = h_2 = h_{2,n}$, donc $r_1 = r_{1,n}(\lambda) = (h_1/\lambda)^{1/\sigma}$, $r_2 = r_{2,n}(\lambda) = (h_2/\lambda)^{1/\sigma}$.

Si l'intégration se fait sur $R(\theta)$, soient $z_1 = z_{1,n} = r_1 e^{i\theta}$, $z_2 = z_{2,n} = r_2 e^{i\theta}$.

Examinons le champ de variation de λ, pour que $\int_0^{h_1}$ et $\int_{h_2}^{\infty}$ soient infiniment petits, quand n croît.

$\log \max\limits_{|z|=r} |F(\lambda z^\sigma)| - (\sin \varepsilon)/r$ croît en r. Donc, pour $r < r_1$, cette quantité est inférieure à $h_1^{\rho+\eta} - (\sin \varepsilon)(\lambda/h_1)^{1/\sigma}$. Soit $\lambda_1 = \lambda_{1,n} = h_1^{(1+\sigma\rho)(1+\alpha)}$, α étant positif aussi petit que nous voulons. Pour $\lambda > \lambda_1$, dans $M(\lambda)$ et $N(\lambda)$, $\int_0^{h_1}$ tend vers o pour n infini indépendamment de θ.

De même, à partir de l'égalité $h_2^\rho = (h_2/\lambda)^{1/\sigma}$, ou $\lambda = h_2^{1-\rho\sigma}$, soit

$$\lambda_2 = \lambda_{2,n} = h_2^{(1-\sigma\rho)(1-\alpha)}.$$

Je dis que, pour $r > r_2 = (h_2/\lambda)^{1/\sigma}$ et $\lambda < \lambda_2$, $c(r) = (\lambda r^\sigma)^{\rho+\eta}/r$ est infiniment petit (n infini). Pour λ donné, $c(r)$ décroît en r. Il est maximum pour $r = r_2$ et vaut alors $c(r_2) = h_2^{\rho+\eta}/r_2 = h_2^{\rho+\eta-(1/\sigma)}\lambda^{1/\sigma}$, lui-même maximum pour $\lambda = \lambda_2$. En ce cas, $u(r_2) = h_2^{\rho\sigma\eta - \alpha(1-\sigma\rho)}$, infiniment petit puisque η tend vers o. Dès lors les deux intégrales $\int_{h_2}^{\infty}$ de $M(\lambda)$ et de $N(\lambda)$ sont infiniment petites pour $\lambda < \lambda_2$, n infini, indépendamment de θ.

L'inégalité $\lambda_1 < \lambda_2$ exige, $\alpha < (\gamma - \sigma\rho)/(1 - \gamma\sigma\rho)$. Au-dessous de cette limite, α est quelconque.

Pour $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$, les intégrales $M(\lambda)$ et $N(\lambda)$ prises sur $R(\theta)$ quelconque dans A, diffèrent infiniment peu de $\int_{z_1}^{z_2}$. Par $\theta\sigma = \varphi_1$, on voit que $M(\lambda)$ est infiniment petit pour n infini. On en conclut que, sur le rayon défini par $\sigma\theta = \varphi_2$, $\int_{z_1}^{z_2} T(\lambda z^\sigma)\,dz$ est infiniment petit. Il en ainsi de $N(\lambda)$ mais, $N(\lambda)$, d'ordre inférieur à $1/2$, ne saurait sans être nulle tendre vers o sur des segments (λ_1, λ_2) (λ réel positif) tels que $(\log \lambda_2/\log \lambda_1)^{-1}$ surpasse un nombre positif fixe ([1]). Or ici cette différence peut être aussi voisine que l'on veut de $(1-\sigma\rho)(1+\gamma)[(1+\sigma\rho)(1-\gamma)]^{-1} - 1 > 2(\gamma - \sigma\rho)$. Donc $N(\lambda) = 0$, $T(z) = 0$.

Le lecteur s'intéressant à la théorie des fonctions entières d'ordre fini pourra se poser divers problèmes dans la ligne des théorèmes précédents : 1° obtenir par les mêmes voies d'autres propriétés asymptotiques de $F(z)$; 2° chercher si le maximum trouvé pour le nombre des $T_i(z)$ distinctes peut être atteint, particulièrement par des T_i toutes constantes; 3° utiliser les méthodes d'Ahlfors pour examiner ce qui subsiste quand les chemins d'approximation sont non plus des droites, des segments rectilignes, des spirales, mais des arcs de nature quelconque; 4° étudier si les propriétés générales établies entraînent des conséquences pour la fonction inverse de $F(z)$, sujet qui fut à l'origine de ma Note de 1907.

([1]) A. DENJOY, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 828, avec une addition à cette Note au tome **194**, 1932, p. 46.

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur l'âge absolu et l'origine des argiles d'Eybens, près Grenoble (Isère).* Note de M. **Léon Moret**.

Découverte d'un tronc de Pin dans ces argiles, permettant, par la méthode du radiocarbone C^{14}, d'évaluer leur âge absolu à au moins 37 000 ans. Ces argiles se sont donc déposées dans un lac occupant la vallée de l'Isère, déjà surcreusée, pendant le troisième Interglaciaire (Riss-Würm).

Les argiles quaternaires exploitées à Eybens, à 6 km au Sud-Sud-Est de Grenoble, où elles se montrent adossées aux schistes liasiques de la couverture sédimentaire du massif cristallin de Belledonne, ont de tout temps exercé la sagacité des géologues alpins [1].

Rappelons que ces argiles, dont l'épaisseur visible peut être évaluée à 60 m environ, sont de teinte gris bleuté et se présentent en lits horizontaux d'une grande régularité dans lesquels se distinguent des zones alternativement claires et sombres de quelques centimètres d'épaisseur. Elles possèdent certains caractères des argiles lacustres telles qu'elles se déposent encore dans les lacs d'altitude voisins (exemple : Lac Mort, près Laffrey, ou même lac de barrage du Sautet), et l'on n'a pas manqué de les comparer aux « *varves* » saisonnières étudiées par les géologues scandinaves dans leur pays et qui résultent d'une sédimentation périodique paraglaciaire, lacustre ou même marine, au moment du retrait des glaciers quaternaires.

Mais, tandis que dans ces régions les couches alternativement sombres (fine sédimentation d'hiver) et claires (sédimentation estivale plus grossière) sont de nature certainement saisonnière, à Eybens elles représentent des épisodes passagers de sécheresse ou de froid, de pluies ou de dégel dans une couche annuelle que F. Bourdier a pu évaluer à une dizaine de centimètres en moyenne. On ne connaît pas ici la nature du substratum de ces argiles, mais comme elles passent vers le haut aux moraines würmiennes, on est *a priori* fondé à penser qu'il s'agit de dépôts s'étant effectués pendant l'Interglaciaire Riss-Würm, ce qui explique que, n'étant pas en relation directe avec le phénomène glaciaire, les varves d'Eybens ne soient pas exactement comparables à celles des argiles quaternaires nordiques.

Jusqu'ici, ces argiles d'Eybens n'avaient jamais fourni de fossiles; tout au plus y avait-on signalé de rares et minuscules débris de végétaux ou de coquilles indéterminables. Or, les derniers travaux d'exploitation ont mis à jour, à 6 m au-dessous du sommet du front de taille (marqué par le ravinement de l'argile par la moraine würmienne, ici foirée), un gros tronc

(1) M. Gignoux et L. Moret, *Géologie dauphinoise*, 2e éd., Masson, Paris, 1952, p. 174 et 303.

d'arbre aplati de 2 m de long sur 40 cm de diamètre apparent et couché dans une strate sombre de 30 cm d'épaisseur environ. Selon toute vraisemblance, nous nous trouvons en face d'une pièce flottée depuis très longtemps, progressivement imprégnée d'eau puis tombée sur le fond ainsi que le prouve sa position horizontale dans le sédiment.

L'étude microscopique du bois, effectuée au Laboratoire de Botanique de notre École de Papeterie, a révélé, malgré le mauvais état de conservation de cet intéressant fossile, la présence des ponctuations aréolées de Gymnosperme, détermination confirmée à Paris par M. Ed. Boureau, qui attribue l'échantillon au genre *Pinus*, mais sans pouvoir préciser l'espèce.

Mais l'intérêt de ce bois n'était pas uniquement là, car un autre problème, plus important, se posait à son sujet, celui de l'évaluation possible de son âge absolu et, par voie de conséquence, celui des argiles qui le contenaient, par la méthode du radiocarbone C^{14} préconisée par W. F. Libby. Des échantillons adressés dans ce but au Professeur H. L. Movius et expérimentés par le Docteur Meyer Rubin du Laboratoire de Géochimie du Geological Survey de Washington, ont permis à ce dernier d'évaluer à plus de 37 000 ans cet âge, ce qui confirme définitivement l'attribution de nos argiles d'Eybens au 3e Interglaciaire (Riss-Würm) ([2]).

D'autre part, l'examen palynologique d'échantillons de l'argile encaissante effectué à l'Institut de Géologie de Strasbourg par Mlle J. Becker, qui avait déjà signalé la présence de pollens à Eybens ([3]), a mis en évidence l'existence, peu abondante il est vrai, de pollens de Pin, prédominants, associés à d'autres de Sapin, avec rares grains de Bouleau, Aulne, Noisetier (les pollens non sylvatiques étant encore plus rares).

Enfin, l'étude physicochimique des argiles d'Eybens, pratiquée sur ma demande par M. J. Sarrot-Reynauld de notre Laboratoire ([4]), a montré que leur constituant argileux était essentiellement une illite associée à du quartz et à de la calcite, ces deux derniers minéraux dominant, ainsi que les minéraux lourds radioactifs, dans les zones claires, ce qui peut correspondre à un ruissellement plus intense sur la périphérie du bassin lacustre. Elles renferment en outre des traces de sulfures sous forme de pyrite de fer et semblent s'être déposées dans un milieu réducteur basique, peu riche en magnésie (malgré la proximité du Trias salifère que l'érosion n'avait donc pas encore dénudé) ce qui les différencie des argiles quaternaires scandinaves.

([2]) Le Docteur Hans Suess, prédécesseur du Docteur Rubin, a beaucoup perfectionné la méthode du C^{14} qui permet maintenant de supputer des âges allant jusqu'à 40 000 années.

([3]) Renseignements *in litt. Voir* également du même auteur, *C. R. som. Soc. Géol. France*, 15, 1952, p. 349.

([4]) *Trav. Labor. Géol. Faculté Sc. Grenoble*, **31**, 1953, p. 241.

Que conclure de ces données nouvelles ? C'est que la sédimentation dans le lac quaternaire d'Eybens s'est effectuée sous un climat relativement froid et de type boréal, pendant une période où le sol ne possédait pas encore une couverture végétale très dense et était surtout formé, en bordure du lac, de produits de désagrégation des calcaires marneux et des schistes jurassiques (5). Ce lac, dont nous sommes certains maintenant qu'il date de l'Interglaciaire Riss-Würm (ce qui ruine les hypothèses successivement émises d'un lac de barrage glaciaire, marginal ou sous-glaciaire; la présence constante de pollens dans l'argile et celle du tronc d'arbre ne pouvant d'ailleurs plus se concilier avec cette dernière hypothèse), devait s'étendre dans la vallée de l'Isère, très à l'amont de Grenoble, dans le Grésivaudan et même à l'aval jusqu'au seuil, encore actif, de Rovon. Il avait pris naissance dès le retrait du glacier Rissien dont les eaux de fontes se sont progressivement accumulées dans cette grande vallée déjà profondément entaillée et surcreusée par l'érosion glaciaire, ainsi que nous l'a appris le fameux sondage de Beauvert, sur plus de 200 m au-dessous du niveau de la mer.

Par la suite, lors de l'arrivée du glacier würmien qui finit par atteindre dans la région grenobloise la cote 1000, nos argiles furent entièrement recouvertes et comprimées sous cette énorme masse de glace : c'est alors qu'elles acquirent, au fur et à mesure du départ de leur eau d'imprégnation, la nature stable (dite « *préconsolidée* » par les spécialistes de la Mécanique des sols) qui est une de leurs caractéristiques (6).

On sait que c'est également au cours de cette progression que, plus au Nord, à Voglans près Chambéry, au bois de la Bathie près Genève et jusqu'en Suisse, d'importantes accumulations végétales datant du même Interglaciaire et mieux datées paléontologiquement (7), se transformaient, sous le poids des glaces würmiennes, en « *lignites feuilletés* ».

M. **Maurice Roy** fait hommage à l'Académie d'un Recueil des Notes qu'il a publiées dans les *Comptes rendus* de 1924 à 1955.

---

(5) La présence d'un cône de déjection intercalé au sommet du complexe d'Eybens dans le ravin, tout proche, de Romage et ne renfermant que des galets de Lias, prouve bien que la région avait été en grande partie déblayée de sa couverture de moraines rissiennes (P. Lory).

(6) M. Gignoux, *Argiles quaternaires préconsolidées de la région grenobloise* (*VIIe Congrès des Sociétés Savantes*, Grenoble. 1952).

(7) Flore à *Buxus sempervirens* et *Rhododendron ponticum* de Barraux (Isère) (G. Depape et F. Bourdier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1531); *Elephas antiquus* et *Rhinoceros Mercki* dans les charbons feuilletés de la Suisse.

M. **Roger Heim** dépose la Notice, parue dans les *Archives du Muséum national d'histoire naturelle*, rédigée par M. Yves Le Grand sur **Jean Becquerel**.

M. **René Fabre** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice* sur la vie et l'œuvre de son prédécesseur, Albert Demolon, qui sera imprimée dans le Recueil des *Notices et discours*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis de Broglie** : *Propagation des ondes dans les milieux périodiques*, par MM. Léon Brillouin et Maurice Parodi.

DÉSIGNATIONS.

M. **Armand de Gramont** est désigné pour représenter l'Académie, en remplacement de M. **Maurice de Broglie**, précédemment désigné et empêché, à la manifestation organisée par le Comité France-Amérique, le 6 février 1956, pour commémorer, à Paris, le deux cent cinquantième anniversaire de la naissance de *Benjamin Franklin*.

CORRESPONDANCE.

M. **Roger Brard** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Emmanuel de Martonne*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Jean Piveteau. *L'œuvre paléontologique de P. Teilhard de Chardin*.

2° Service des Mines du Cameroun. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle de 1/500 000*^{e}. *Notice explicative sur la feuille Ngaoundéré-Ouest*, par Charles Guiraudie.

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Aspects linéaires de la théorie du potentiel. I. Étude des modèles finis*. Note (*) de MM. **Gustave Choquet** et **Jacques Deny**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Ébauche d'une théorie du potentiel dans les espaces localement compacts, pour des noyaux non symétriques, donc sans utilisation de l'énergie. Dans cette première étude, on considère seulement le cas d'un espace contenant un nombre fini de points, afin de découvrir les relations logiques entre les diverses notions classiques de la théorie du potentiel.

(*) Séance du 4 janvier 1956.

DÉFINITIONS. — L'espace considéré E est constitué par n points, notés 1, 2, ..., n.

Le *noyau* G est une fonction à valeurs réelles $G(i, j) \geqq 0$ définie sur le produit $E \times E$.

Une mesure μ réelle sur E est définie par un système de n nombres réels $m_1, \ldots, m_n$; m_i est la charge de i pour μ; l'ensemble des i tels que $m_i \neq 0$ est appelé support de μ et noté S_μ. Si $S_\mu = \{i\}$ et $m_i = 1$, on pose $\mu = \varepsilon_i$ (masse $+1$ en i).

Le potentiel $G\mu$ engendré par μ est défini par les nombres

$$G\mu(i) = \sum_{j=1}^{n} G(i, j) m_j \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

En particulier, $G\varepsilon_j(i) = G(i, j)$.

Il peut être commode d'associer à μ et $G\mu$ les vecteurs $\vec{\mu}$ et $G\vec{\mu}$ de R^n dont les coordonnées sont m_i et $G\mu(i)$ respectivement. Alors $G\vec{\mu}$ est le transformé de $\vec{\mu}$ par la transformation linéaire définie par la matrice $G = \| G(i, j) \|$. Les mesures positives (caractérisées par $m_i \geqq 0$ pour tout i) sont représentées par lcs vecteurs du premier « octant »; les potentiels engendrés par ces mesures forment un cône convexe U du premier octant.

PRINCIPES FONDAMENTAUX. — Nous nous bornerons au strict minimum, laissant de côté des notions intéressantes telles que le principe de l'équilibre qui seront étudiées dans un développement ultérieur.

1° *Principe de domination.* — Pour tout couple de mesures positives λ et μ, la relation $G\mu \geqq G\lambda$ sur le support S_λ entraîne $G\mu \geqq G\lambda$ partout [1].

2° *Principe du balayage.* — Pour toute mesure positive μ et tout sous-ensemble $K \subset E$, il existe au moins une mesure $\mu' \geqq 0$ (dite balayée de μ sur K) avec $S_{\mu'} \subset K$, $G\mu'(i) = G\mu(i)$ pour $i \in K$, $G\mu'(i) \leqq G\mu(i)$ pour tout i.

3° *Principe de la borne inférieure.* — Pour tout couple de mesures positives λ et μ, il existe au moins une mesure positive ν dont le potentiel soit identique à la borne inférieure des potentiels $G\lambda$ et $G\mu$:

$$G\nu(i) = \inf[G\lambda(i), G\mu(i)].$$

Ces principes ne sont pas indépendants. Disons qu'un noyau G vérifie la *condition de régularité* si lorsque $G(i_0, i_0) = 0$ pour une certaine valeur de i on a aussi $G(i_0, j) = G(j, i_0) = 0$ pour tout j. Alors

THÉORÈME 1. — *Soit* G *un noyau vérifiant la condition de régularité; pour qu'il satisfasse au principe de domination, il faut et il suffit qu'il satisfasse au principe du balayage ; lorsqu'il en est ainsi, il satisfait au principe de la borne inférieure.*

---

(1) Ce principe était jusqu'ici appelé « second principe du maximum » et aussi « principe de Cartan ».

Les démonstrations se font par récurrence sur le nombre de points de E. Le résultat peut tomber en défaut si la condition de régularité n'est pas satisfaite.

COROLLAIRES. — *Unicité du potentiel* $G\mu'$ *obtenu par balayage d'un potentiel de mesure positive sur un ensemble* K, *même si* μ' *n'est pas unique. D'autre part,* $G\mu' = u(K)$ *est une fonction alternée d'ordre infini de* K (²).

THÉORÈME 2. — *Soit* G *un noyau non dégénéré* (dét $G \neq 0$) *satisfaisant au principe de la borne inférieure. Il existe une permutation* τ *et une seule de l'espace* E, *telle que le noyau transformé* $G'(i, j) = G(i, \tau j)$ *satisfasse aux principes de domination et du balayage.*

Pour construire G′, on pose $h_j(i) = \inf G\mu(i)$ pour toutes les $\mu \geq 0$ avec $G\mu(j) \geq 1$; on montre qu'il existe un point σj et un seul, et un nombre $\alpha_j > 0$ tels que $h_j(i) = a_j G\varepsilon_{\sigma j}(i)$; alors $G'(i, j) = (1/a_j) h_j(i)$. Le résultat peut tomber en défaut si dét $(G) = 0$.

PRINCIPES INVERSES. — Si, dans les énoncés des principes fondamentaux, on change le sens des inégalités figurant dans (1) et (2), et si l'on remplace « inf » par « sup » dans (3), on obtient des énoncés appelés respectivement principe de domination inverse, principe du balayage inverse, principe de la borne supérieure. Pour ces principes inverses, on peut établir des résultats analogues aux théorèmes 1 et 2.

Principe du balayage faible. — Même énoncé que (2), la condition « $G\mu'(i) \leq G\mu(i)$ pour tout i » étant supprimée.

THÉORÈME 3. — *Si un noyau non dégénéré satisfait au principe du balayage faible, il satisfait soit au principe du balayage, soit au principe du balayage inverse.*

Dualité. — L'adjoint du noyau G est le noyau G^* défini par $G^*(i, j) = G(j, i)$. Chaque fois qu'on aura un énoncé du type suivant : « pour qu'un noyau satisfasse au principe A il faut et il suffit que son adjoint satisfasse au principe B », on dira que les principes A et B sont duaux.

THÉORÈME 4. — *Le principe du balayage est dual du principe de domination.*

Le principe du balayage faible est dual du principe de domination faible (qui s'énonce : pour toute mesure réelle μ, $G\mu \geq 0$ sur S_μ entraîne $G\mu \geq 0$ partout).

Le principe de positivité des masses ($G\mu \geq 0$ entraîne $\Sigma m_i \geq 0$) *est dual du principe :* 1 *est un potentiel de mesure positive.*

Ces résultats n'exigent aucune restriction pour le noyau. La démonstration qui peut être étendue facilement à des cas beaucoup plus généraux, repose sur cette interprétation évidente du balayage : quel que soit le sous-ensemble K de E, l'ensemble U des potentiels de mesure positive est contenu dans la somme vectorielle de l'ensemble des potentiels de mesure positive à support dans K et de l'ensemble des mesures positives à support disjoint de K.

NOYAUX NON DÉGÉNÉRÉS ; SURHARMONICITÉ. — THÉORÈME 5. — *Pour qu'un noyau non dégénéré* C *satisfasse au principe du balayage, il faut et il suffit qu'il existe une*

(²) G. CHOQUET, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1954, p. 131-295.

matrice S *avec* $S(i, i) = 0$, $S(i, j) \geqq 0$ *et une matrice diagonale* A *à termes diagonaux strictement positifs, tels que*

$$G(I - S) = A \tag{4}$$

$S(i, j)$ n'est autre que la charge en i de la balayée (unique) de ε_j sur $\complement\{j\}$.

Posons $T = ASA^{-1}$; la fonction $u(i)$ est dite T-surharmonique si $Tu \leqq u$. On déduit de (4) : *Pour que u soit* T-*surharmonique, il faut et il suffit que u soit le* G-*potentiel d'une mesure positive*.

NOYAUX DÉGÉNÉRÉS. — THÉORÈME 6. — *Si* G *satisfait au principe de domination,* $G + tI$ *est non dégénéré et satisfait au principe de domination quel que soit* $t > 0$.

G n'a donc pas de valeurs propres réelles < 0.

THÉORÈME 7. — *Si* G *satisfait à* (1) *et* (2), *l'ensemble* U *des potentiels de mesure positive est un lattice.*

D'une façon plus précise : il existe un sous-ensemble $e \subset E$ tel que la restriction de G à $e \times e$ soit non dégénérée et que, pour i donné $\notin e$, il existe $i' \in e$, $i'' \in e$ et deux nombres a'_i et $a''_i \geqq 0$ tels que

$$G(i, j) = a'_i G(i', j), \qquad G(j, i) = a''_i G(j, i'') \qquad \text{pour tout } j \in E,$$

Cela permet de déterminer entièrement les noyaux vérifiant (1) et (2).

NOYAUX SYMÉTRIQUES. — Pour un noyau symétrique G, les principes (1) et (2) sont équivalents. *Lorsqu'ils sont vérifiés,* G *est nécessairement de type positif* (pas de valeurs propres négatives); autrement dit, l'énergie

$$I(\mu) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} G(i, j) m_i m_j$$

de toute mesure réelle μ est $\geqq 0$. Ceci explique le rôle naturel joué par l'énergie en théorie du potentiel. Le balayage peut alors s'interpréter comme une projection orthogonale.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Les irrégularités d'une variété algébrique et leurs liens avec les formes de première espèce.* Note (*) de M. **FRANCESCO SEVERI**, présentée par M. René Garnier.

En poursuivant les recherches de ma communication précédente [1] j'ai obtenu des propriétés géométriques que je résume ici. Les formes de première et de seconde espèce sont naturellement liées d'une façon étroite aux caractères géométriques fondamentaux de M_r. Je parlerai ici seulement de quelques-uns

(*) Séance du 19 décembre 1955.

[1] *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 59.

des plus remarquables de ces rapports, en renvoyant à d'autres occasions les liens avec les séries et les systèmes d'équivalence.

J'appelle *dernière irrégularité*, ou *irrégularité r-dimensionnelle*, de M_r la différence $q_r = P_g^r - P_a^r$ entre les genres géométrique et arithmétique de M_r. J'ai envisagé cette irrégularité dans mon premier Mémoire de 1909 sur les fondements de la géométrie sur les variétés. (J'ai aussi donné alors un aperçu des irrégularités de dimension $< r$.) On a $q_2 \geqq 0$, tandis que q_r peut être aussi négative pour $r > 2$.

Soit $V_h (2 \leqq h \leqq r-1)$ une sous-variété (irréductible, non singulière) de M_r. Nous disons que V_h est *ordinaire* si elle et M_r possèdent le même nombre de formes indépendantes de première espèce et de degré $s(1 \leqq s \leqq h-1)$. De telles variétés existent effectivement sur M_r pour tout h. Eh bien ! la dernière irrégularité q_h d'une V_h ordinaire ne dépend pas de la variété choisie et nous l'appelons *irrégularité h-dimensionnelle* de M_r.

En rappelant à ce point ma conjecture de 1909, démontrée récemment et brillamment par M. Kodaira (1954), c'est-à-dire $P_a^r = i_r - i_{r-1} + \ldots + (-1)^{r-1} i_1$, on en tire tout de suite que :

Le nombre i_k *des formes de première espèce linéairement indépendantes, de degré* $k(1 \leqq k \leqq r-1)$, *attachées à une variété algébrique* M_r, *est donné par* $q_k + q_{k+1} (q_1 = 0)$, q_k, q_{k+1} *étant les irrégularités de dimensions* k, $k+1$ *de* M_r. *Pour* $k = r$ *il est bien connu que* $i_r = P_g^r$.

En 1909 j'avais démontré, pour $r = 3$, que $i_2 \leqq q_2 + q_3$ et conjecturé que $i_2 = q_2 + q_3$.

On peut envisager sur M_r deux espèces de k-cycles : les cycles *non transcendants* sur chacun desquels toute forme de seconde espèce de degré k a une période nulle ; et les autres, que nous appelons *transcendants*. Pour $k = 2$ les premiers coïncident, suivant Lefschetz, avec les cycles algébriques. Pour k pair > 2 le k-cycles non transcendants comprennent les cycles algébriques. La classification est invariante absolue vis-à-vis de toute transformation birationnelle de M_r, quoique les cycles non transcendants puissent être seulement des invariants relatifs. Le nombre $\overline{R}_k$ des k-cycles transcendants linéairement indépendants (module les cycles non transcendants) est un invariant absolu, que nous appelons *nombre de Betti réduit*. On déduit tout de suite que $\overline{R}_k \geqq 2 i_k$. Les périodes d'une forme ω de seconde espèce aux cycles transcendants sont arbitraires. Ce théorème fondamental a été démontré pour $r = k = 2$ par Picard et Lefschetz ; pour k, r quelconque la démonstration est peut-être soumise à la conjecture de MM. Hodge et Atiyah. De toute manière, de ce théorème, une fois admis, on tire que si une V_h et M_r ont les mêmes nombres de Betti réduits $\overline{R}_k (k \leqq h-1)$, les irrégularités $q_2, \ldots, q_h$ de V_h sont les mêmes que celles de mêmes dimensions de M_r. On voit donc que les sous-variétés de M_r au moyen desquelles on peut définir toutes les irrégularités de dimension $< r$

de M_r sont, à un certain point de vue, *générales*. On voit de plus qu'étant ρ_0^k le nombre des formes de seconde espèce indépendantes (module les formes impropres), comme $\rho_0^k = \overline{R}_k$, il en résulte $\rho_0^k \geqq 2i_k$; et la différence $\rho_0^k - 2i_k$ est égale au nombre des relations entre les parties réelles (ou imaginaires) des périodes d'une forme de première espèce. Je renvoie pour les détails et d'autres propriétés, à un Mémoire qui paraîtra très prochainement dans les *Annali di Matematica*.

AÉROTHERMIQUE. — *Mesures du coefficient de convection forcée de la chaleur sur des cylindres à surface rugueuse*. Note (*) de MM. **Edmond Brun**, **Giovanni Brunello** et Mlle **Magdeleine Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Pour étudier la convection forcée de la chaleur sur la surface extérieure de cylindres circulaires, nous avons placé, dans la section carrée (30 cm de côté) d'une soufflerie, quatre tubes parallèles d'axe normal à celui de la veine. Au cours d'une même série d'expériences, les quatre tubes, de même diamètre D, ne différaient que par l'état de la surface extérieure : l'un est lisse; les trois autres, rugueux avec des aspérités de hauteurs différentes. Les expériences ont été faites successivement avec deux séries de tubes, les diamètres extérieurs étant respectivement, pour chacune des deux séries, de 5 et de 8 mm, le diamètre intérieur étant toujours le même (3 mm).

Les tubes étaient parcourus par un courant d'eau chaude, réglé dans chaque tube à l'aide d'un robinet à pointeau, de manière que le débit soit le même. Des thermocouples placés à l'entrée et à la sortie de chaque tube permettaient de connaître, par mesure différentielle, la chute de température de l'eau et cela pour chacune des vitesses de l'air dans la veine. Le résultat direct de la mesure était ainsi la chaleur transmise de l'eau à l'air; le courant d'eau chaude étant toujours le même dans les divers tubes, il suffisait d'évaluer, une fois pour toutes, le coefficient de convection de l'eau circulant dans le tube, pour en déduire le coefficient de convection α de l'air sur la surface extérieure du tube.

Les expériences étaient d'abord effectuées sur quatre tubes lisses, aussi identiques que possible, et cela pour connaître la précision que l'on pouvait attendre des mesures; trois des tubes étaient ensuite rendus rugueux, les aspérités étant géométriquement semblables mais de hauteurs différentes. On ne pouvait conclure à une influence de la rugosité sur la convection que si les écarts observés sur tubes lisses, d'une part, et sur tubes rugueux, d'autre part, étaient nettement supérieurs à ceux notés dans l'étude comparative des quatre tubes lisses.

(*) Séance du 4 janvier 1956.

2. Les nombreuses mesures que nous avons effectuées sur les *cylindres lisses* conduisent à une courbe moyenne dont les points expérimentaux s'écartent au plus de 6 %. Ces points se situent à l'intérieur de l'ensemble des résultats obtenus par les différents expérimentateurs ayant opéré sur le même intervalle du nombre de Reynolds.

Le nombre de Nusselt $\mathcal{N} = \alpha D/\lambda$ est donné, en fonction du nombre de Reynolds $u_m D \rho/\mu$, par

$$\mathcal{N} = 0,136\,\mathcal{R}^{0,65}$$

mais, en fait, l'exposant n du nombre de Reynolds varie de 0,61 à 0,70 quand $\mathcal{R}$ varie de 6 500 à 14 000.

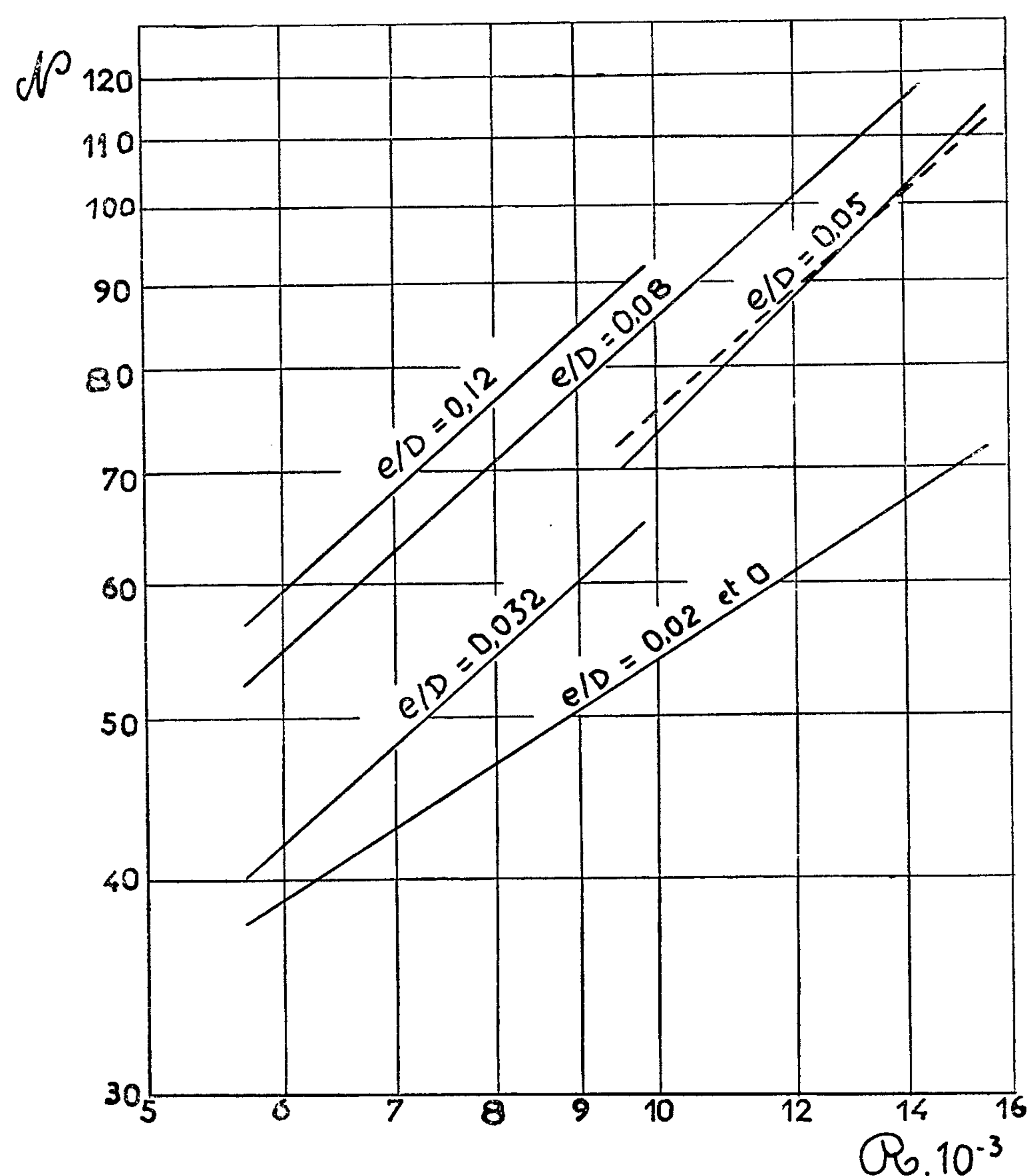


Fig. 1.

3. Les principaux résultats tirés des mesures sur les *cylindres rugueux* sont les suivants :

a. Le coefficient de convection α dépend, pour un même diamètre D, de la hauteur e des aspérités mais, pour une même rugosité relative, e/D, il reste le même. Ainsi, avec deux cylindres de diamètres différents et de même rugosité

relative 0,08, les écarts observés ne sont pas supérieurs à ceux que justifiait la précision des mesures.

b. Pour une rugosité relative égale à 0,02 et un domaine du nombre de Reynolds 6000-15000, les points expérimentaux se situent sur la courbe des cylindres lisses. La rugosité n'a plus d'influence sur la convection au-dessous d'une telle valeur de e/D.

c. Sur un diagramme logarithmique donnant $\mathcal{N}$ en fonction de $\mathcal{R}$, les points expérimentaux concernant les cylindres rugueux se placent sur des droites parallèles de pente 0,9, les droites s'échelonnant suivant la valeur de la rugosité relative (*fig*. 1). Ainsi

$$\mathcal{N} = \mathrm{C}\,\mathcal{R}^{0,9}. \tag{1}$$

La pente commune observée pour les cylindres rugueux est ainsi nettement distincte de celle qui correspond aux cylindres lisses.

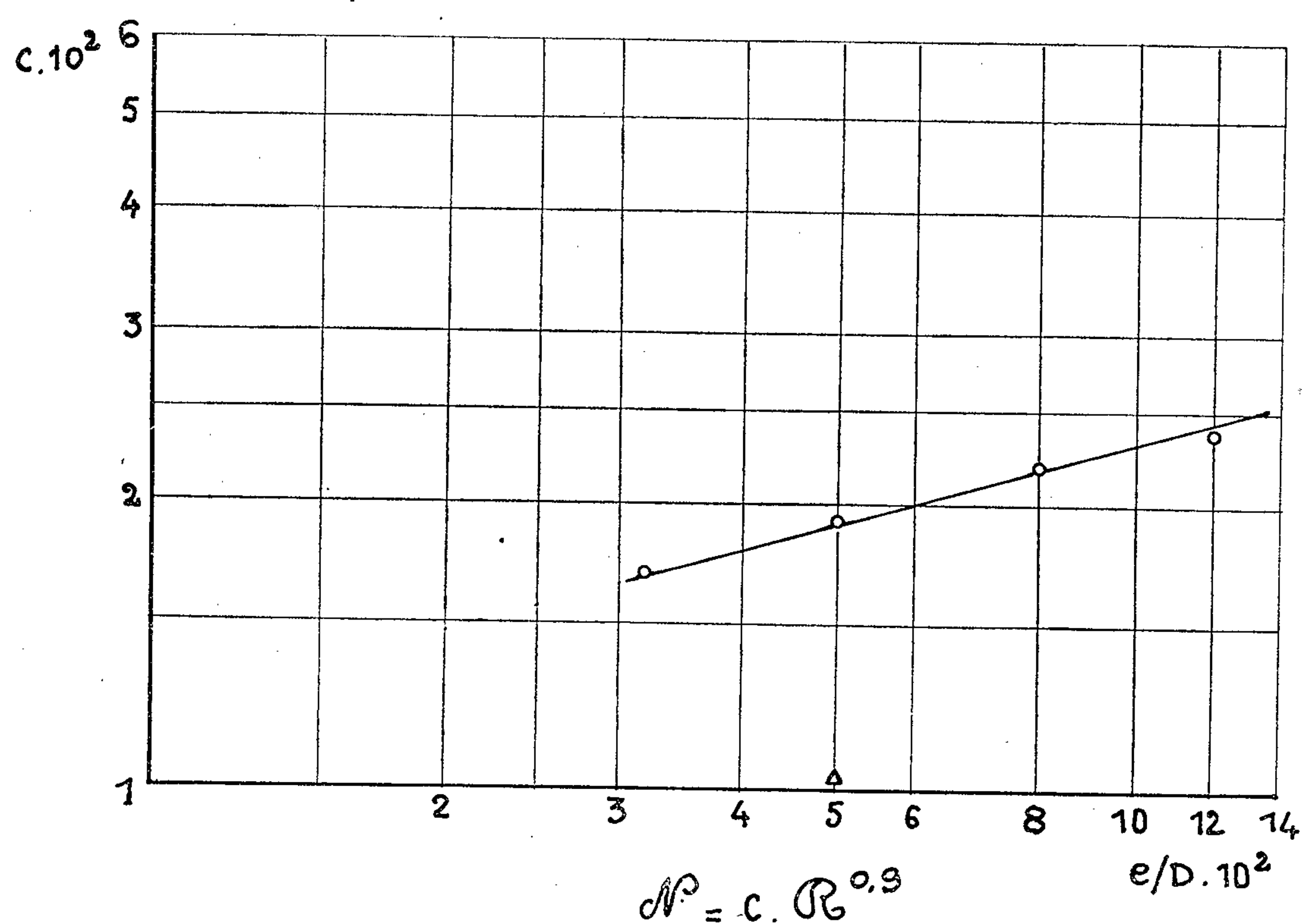


Fig. 2.

d. Si l'on porte, sur un diagramme logarithmique, les valeurs du coefficient C figurant dans l'expression (1) en fonction de la rugosité relative e/D, on trouve que les points se placent sensiblement sur une même droite de pente 0,27 (*fig*. 2). Ainsi,

$$\mathcal{N} = 0,0425\left(\frac{e}{\mathrm{D}}\right)^{0,27}\mathcal{R}^{0,9} \qquad \text{pour} \quad 6000 < \mathcal{R} < 15000. \tag{2}$$

Sur la figure 2, le même point représente les résultats correspondant à deux cylindres de même rugosité relative 0,08.

ASTRONOMIE. — *Étude statistique des mouvements stellaires. IV. Cas des sous-géantes F à grande vitesse de rotation équatoriale.* Note (*) de MM. **Evry Schatzman** et **Jean-Louis Rigal**, présentée par M. André Danjon.

Les méthodes de calcul exposées dans une Note précédente sont éprouvées à l'aide d'un échantillon de 17 étoiles sous-géantes particulières. L'accord interne des résultats est très bon; les magnitudes de Morgan semblent exactes pour ces étoiles, mais leurs propriétés cinématiques diffèrent significativement de celles des sous-géantes ordinaires et les rapprochent des étoiles jeunes de sous-système plat.

Greenstein (¹) a donné une liste de 17 étoiles de type spectral F, sous-géantes et présentant une grande vitesse de rotation équatoriale :

N° HD.	Nom.	T. Sp.	*l*.	*b*.	*m*-M.
48737............	ξ *Gem*	F 5 IV	168	6	0,70
90089,...........	H *Cam*	F 5 IV	95	34	2,64
108722............	18 *Com*	F 5 IV	223	85	2,79
111812............	31 *Com*	G0 III	3	89	4,07
129502............	μ *Vir*	F 5 IV	315	46	1,25
196524............	β *Del*	F 5 IV	27	−17	1,02
199766............	ε *Equ*	F 5 IV	21	−19	2,59
210459............	π *Peg*	F 5 III	56	−19	2,78
213325............	37 *Peg*	F 5 IV	39	−44	1,89
214470............	31 *Peg*	F 4 III	87	13	2,77
220657............	ν *Peg*	F IV	67	−36	3,72
224617............	ω *Psc*	F 4 III	70	−54	1,67
213051............	ζ *Aqr*	F 5 IV	34	−47	2,53
1671............	ρ *And*	F 5 IV	85	−24	2,50
8799............	ω *And*	F 5 IV	98	−17	2,26
11443............	α *Tri*	F 5 IV	107	−31	0,88
21770............	36 *Per*	F 4 III	118	− 7	3,85

Nous avons commencé par calculer leurs vitesses spatiales à partir des mouvements propres du G. C., des vitesses radiales de Wilson et des modules de distance correspondant à leur classification dans le système de Morgan (²). On trouve l'apex

$$-U = 8,9 \pm 4,9, \qquad -V = 6,9 \pm 3,8, \qquad -W = 7,1 \pm 2,8 \text{ km.s}^{-1}.$$

Le vertex est dans la direction : $l_0 = 327°$, les demi-axes valent

$$S_1 = 22,2, \qquad S_2 = 10,5, \qquad S_3 = 12 \text{ km.s}^{-1}.$$

Nous partons de cette première approximation pour calculer l'apex et

(*) Séance du 14 décembre 1955.

(¹) Oke et Greenstein, *Ap. J.*, 120, 1954, p. 384.

(²) Hyneck, *Astrophysics*, New-York, 1951.

surtout la quantité k de la formule

$$r = kr_0,$$

où r est la vraie distance et r_0 la distance « réduite » correspondant aux magnitudes absolues de Morgan. La méthode exposée dans une Note précédente (3) conduit à

$$k = 1{,}02, \qquad -U = 11{,}3, \qquad -V = 2{,}3, \qquad -W = 6{,}0$$

en excellent accord avec les résultats précédents en ce qui concerne k. (Vu le nombre très faible d'étoiles, les erreurs d'échantillonnage sont très grandes.)

Nous pouvons maintenant calculer l'ellipsoïde des vitesses par une méthode déjà exposée (3), il vient

ΔM.	S_1.	S_2.	$\sqrt{\overline{S^2}}$.	l_0.	S_z.
0	28	12,2	17,9	328°	6
0,5	27,8	12,0	17,8	328	6
1,0	27,8	11	17,6	329	6

Nous pouvons donc considérer qu'il s'agit d'étoiles de magnitudes absolues identiques à celles des sous-géantes normales, pour lesquelles la vitesse solaire est voisine de 13 km.s^{-1} avec une dispersion de 18 km.s^{-1}.

Malgré le petit nombre de mouvements analysés, ce qui entraîne de grands écarts types d'échantillonnage, les résultats diffèrent très significativement de ceux relatifs aux sous-géantes [pour 188 sous-géantes, Parenago (4) trouve $S = 30$, et surtout $S_1 = 42{,}5$, $S_2 = 27{,}1$ km.s^{-1}, donc une beaucoup plus grande dispersion des vitesses et une vitesse moyenne plus importante].

A titre indicatif, nous avons calculé k, $-U$, $-V$, $-W$ dans l'hypothèse simplificatrice d'une répartition maxwellienne des vitesses, les résultats sont

$$k = 1{,}12, \qquad -U = 13{,}0, \qquad -V = 5{,}0, \qquad -W = 15{,}2 \quad (\text{km.s}^{-1}),$$

donc k ne diffère pas significativement de un.

Nous avons aussi calculé par la méthode des moindres carrés l'apex séparément à partir des mouvements propres et des vitesses radiales, avec ou sans les poids Q_i.

	Vitesse solaire ($Q_i = 1$).			Avec poids Q_i.		
A partir de $r_0 \mu l$...	15,4 ± 5,4	10,1 ± 6,5	Indét.	16,4	5,9	Indét.
» $r_0 \mu b$...	− 4,2 ± 4,2	9,0 ± 6,5	10,9 ± 3,2	− 0,8	6,8	9,9
» $r_0 \mu$....	10,9	7,5	9,2	11,6	5,4	8,4
» ρ......	− 3,6 ± 9,4	2,4 ± 8,1	−4 ± 10,3	3,3	−4,6	−5,2

Les résultats sont très discordants et pour ces étoiles, l'accord entre les résultats provenant de la considération des mouvements tangentiels totaux et

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1916.

(4) PARENJO, *Astronomic Stellaire*, Moscou, 1954.

des vitesses radiales est bien meilleur que l'accord interne des mouvements en longitude et en latitude galactiques. On a trop peu de vitesses radiales pour entreprendre un calcul de signification d'un terme K, donc on a pris $K = 0$. Les étoiles HD 21770 (36 *Per*) et HD 199766 (étoile double ε *Equ*) semblent « à grande vitesse ». Nous avons recommencé tous les calculs en les éliminants : la valeur de K ne change pas, mais bien entendu, la dispersion des vitesses devient 13,6 km.sec^{-1}.

Les coefficients de contingence entre $^*p$, $^*q$, $^*\rho$ sont

$$C\left[\frac{^*p}{^*q}\right] = 0,86, \qquad C\left[\frac{^*p}{^*\rho}\right] = 0,94, \qquad C\left[\frac{^*q}{^*\rho}\right] = 0,89,$$

ce qui conduit à penser que notre échantillon est homogène en ce qui concerne la magnitude absolue.

CHALEUR. — *Pyrométrie optique cinématographique à comparaison de brillance.* Note (*) de M. **René Chion**, présentée par M. Albert Portevin.

Le dispositif cinématographique présenté permet l'enregistrement et la mesure des températures de brillance en régime transitoire tout en éliminant les erreurs dues à des variations commandées ou fortuites des conditions opératoires. Il a été appliqué, en particulier, à l'exploration géométrique et chronologique des températures superficielles de pièces chauffées par induction à haute fréquence et grande puissance.

Il est possible de déterminer la température de brillance d'un objet en mesurant la densité optique de l'image négative de cet objet donnée par une surface sensible exposée et développée dans des conditions strictement fixées. Cette technique a été maintes fois appliquée à la mesure de la température vraie des flammes par les méthodes de Kurlbaum et de Fery [1]. Mais lorsque le film est utilisé comme instrument de mesure directe, des précautions toutes particulières concernant la régularité des modes opératoires de prise de vue, de développement et de lecture des densités doivent être prises afin d'obtenir une fidélité acceptable. Le dispositif présenté, fonctionnant par comparaison, permet de s'affranchir de la plupart de ces précautions.

Principe (*fig.* 1). — Par l'intermédiaire d'un système convergent fixe S_1 et d'un miroir plan M_1, on projette l'image réelle d'un filament plan F maintenu à température constante sur un minuscule coin optique C et sur une échelle de repérage longeant ce coin. On obtient ainsi une plage lumineuse dégradée et graduée dont le miroir plan M_2 et le système convergent réglable S_2 donnent une image virtuelle rejetée à volonté à la distance de prise de vue. L'appareil

(*) Séance du 4 janvier 1956.

(1) G. Ribaud, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 901 ; J. Galey, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 575 ; D. W. Male, *Rev. Sc. Instr.*, octobre 10, 1951, p. 769-772.

de prise de vue A muni d'un objectif O à longue focale cinématographie en même temps et côte à côte d'une part, au travers de la glace incolore et transparente G, l'objet dont on veut mesurer la température, d'autre part, dans cette même glace G, le reflet de l'image virtuelle de la plage lumineuse dégradée et graduée.

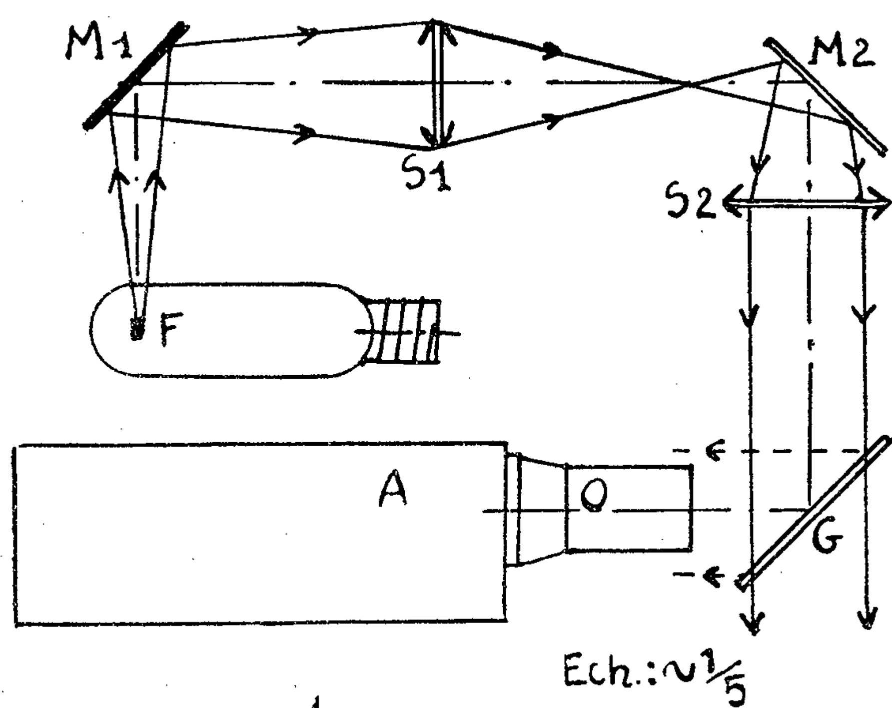


Fig. 1

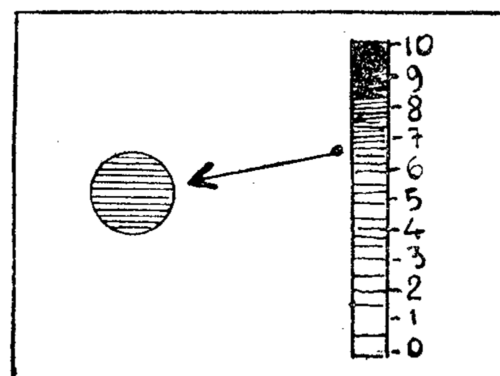


Fig. 2 (G : x 4)

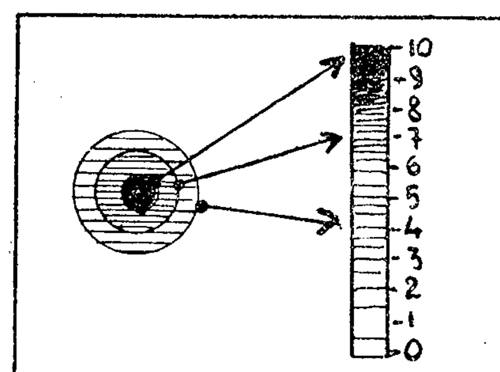


Fig. 3 (G : x 4)

Étalonnage (*fig.* 2). — L'étalonnage s'effectue en cinématographiant simultanément le reflet de la plage lumineuse dégradée de référence et un corps noir porté à différentes températures. On recherche alors, pour chaque température, à l'aide d'un densitomètre de comparaison, la coordonnée de la section de la plage de référence produisant sur le film la même densité que le corps noir. Cette opération permet de tracer la courbe des températures en fonction des coordonnées de référence.

Mesures (*fig.* 3). — La conduite des mesures est identique à celle de l'étalonnage. La recherche des coordonnées de référence donnant sur le film la même densité que la plage chaude qui fait l'objet de la mesure permet d'établir des cartes de température ou des réseaux d'isothermes et l'on peut ainsi suivre, au cours du temps, la progression des échauffements ou des refroidissements.

Critique de la méthode. — La mise en œuvre des procédés cinématographiques est évidemment longue, à cause des délais demandés par les opérations de développement et de dépouillement; mais ces procédés sont les seuls permettant l'analyse à la fois dans le temps et dans l'espace.

Le dispositif présenté réduit la mesure à une opération de comparaison. On peut utiliser en particulier, pour le dépouillement, n'importe quel appareil d'optique donnant une image suffisamment agrandie, à condition de lui

adjoindre un repère de luminosité (par exemple, microscope muni d'un oculaire photométrique). La mesure est affranchie de toutes les erreurs dues à des variations commandées ou fortuites des conditions opératoires, soit : l'âge du film, la prise de vue, le développement, le type de densitomètre, etc. L'étalonnage est valable pour de très grands écarts affectant ces conditions.

Résultats. — A titre d'exemple, en utilisant une caméra 16 mm à visée reflex munie d'un objectif de 50 mm ouvert à f : 2 et chargée de film infrarouge *Kodak I. R.*, défilant à 80 images/s, on peut suivre, à partir de 675° C, l'échauffement d'une pièce portée superficiellement de 20 à 950° C en un à deux dixièmes de seconde (la pièce étant chauffée par induction avec une fréquence de 420 kHz et une puissance appliquée supérieure à 500 kW).

Le dispositif présenté a permis d'obtenir des données intéressantes concernant les anomalies observables au cours du chauffage par induction (hystérésis des points de transformation à l'échauffement, hétérogénéités de chauffage dites « zébrures »).

La limite inférieure peut être abaissée à moins de 600° C en réduisant la vitesse de défilement, en utilisant une optique plus lumineuse ou un film infrarouge plus sensible. La limite supérieure de mesure peut être élevée, par exemple, en recouvrant la face interne de la glace G d'un dépôt métallique mince.

Enfin, on peut utiliser ce dispositif pour mesurer les températures vraies des flammes par la méthode de Kurlbaum.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un mode particulier d'oscillations de relaxation d'une lampe triode.* Note de MM. **Roger Bedos** et **Pierre Jean**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les auteurs appliquent et vérifient une théorie précédemment établie des oscillations de relaxation, à une lampe triode dans laquelle une grande résistance, insérée dans le circuit de grille, produit une caractéristique bivalente.

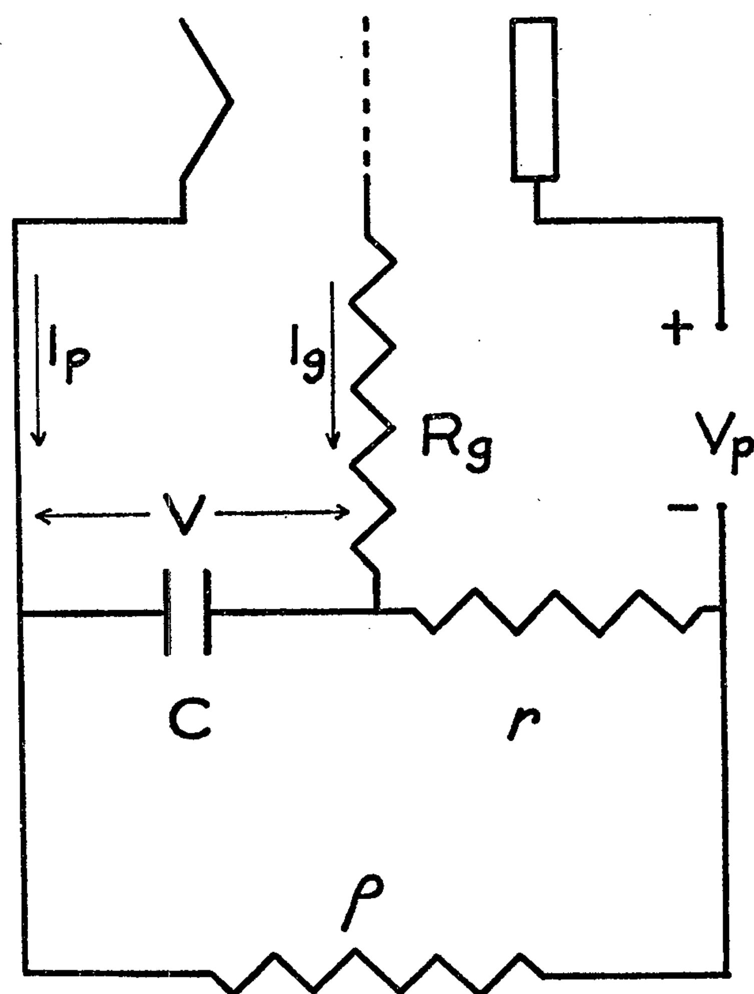
Comme cela a été montré précédemment [1], le courant de plaque d'une triode dépend du sens de variation imposé à la tension de polarisation V, lorsque cette tension est appliquée à la grille à travers une résistance R_g de valeur suffisante. On peut alors, pour une même valeur de V, obtenir deux valeurs différentes du courant plaque. La caractéristique $I_p = f(V)$ est bivalente. Entre deux valeurs V_1 et V_2 de V (avec $V_1 < V_2$), I_p prendra la valeur sensiblement constante i_1 sur la branche où $V > V_1$ et la valeur i_2 sur la branche où $V < V_2$.

(1) C. Jausseran et R. Bedos, *Communication à la section Méditerranée de la Société de Physique*, séance du 19 mars 1955.

La bivalence de cette caractéristique nous a incité à rechercher si l'on ne pourrait pas obtenir des oscillations de relaxation à l'aide d'une triode convenablement alimentée. Dans le montage ci-contre (*figure*) l'équation différentielle régissant les variations de V est

$$C(r+\rho)\frac{dV}{dt}+V+\rho I_p+(r+\rho)I_g=0.$$

A l'aide d'une théorie précédemment exposée ([2]) on peut calculer les valeurs de ρ permettant l'oscillation ; si les valeurs de r et de ρ ne sont pas trop grandes le dernier terme de l'équation est négligeable et l'oscillation est possible si $\rho > \rho_0$ avec $\rho_0 = V_1/i_e$, i_e étant la valeur exacte de i_1 pour $V = V_1$.



---- Sur un mode particulier d'oscillation de relaxation d'une lampe triode.

Un relevé des caractéristiques donne V_1 et i_e pour diverses valeurs de R_g, on obtient alors les valeurs suivantes de ρ_0 :

pour $R_g =$	300 MΩ ;	$\rho_0 =$ 5 000 Ω ;
»	1 000 »	» 14 000 »
»	3 000 »	» 43 000 »

Si l'on donne alors à ρ dans le montage des valeurs supérieures à ρ_0 on constate qu'il y a effectivement oscillation.

L'expérience montre de plus que les valeurs de ρ_0 convenables ont une limite

---

([2]) P. JEAN, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 36 S.

supérieure (d'ailleurs plusieurs fois plus grande que ρ_0) au-delà de laquelle les déformations de la caractéristique sont trop importantes pour que les oscillations restent possibles.

Enfin le calcul de la période des oscillations effectué à partir de l'équation différentielle donne des résultats qui concordent avec l'expérience d'une façon satisfaisante.

La bivalence de la caractéristique, causée par l'insertion dans le circuit de grille d'une forte résistance, permet donc de constituer avec une simple triode un oscillateur de relaxation.

Ces résultats obtenus avec une triode 6 F 5 où $V_f = 3{,}5$ V et $V_p = 180$ V sont sans doute généraux; nous nous proposons après les avoir vérifiés d'une façon plus précise de voir si un même type d'oscillation se produit dans un thyratron où a été relevée une caractéristique analogue ([3]).

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les faisceaux irrotationnels d'électrons.* Note (*) de MM. **Jean Coste** et **Jean-Loup Delcroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

Discussion de la condition d'irrotationnalité des faisceaux étendue aux faisceaux relativistes. Équation générale de la charge d'espace pour des faisceaux irrotationnels monodromiques.

1. *Discussion de la condition d'irrotationnalité.* — En hydrodynamique, on classe les écoulements fluides en deux catégories :

— les écoulements irrotationnels où le vecteur vitesse $\vec{v}$ satisfait à la relation :

$$\text{rot}\,\vec{v} = 0 \tag{1}$$

— et les écoulements rotationnels pour lesquels $\text{rot}\,\vec{v} \neq 0$.

L'étude des premiers est beaucoup plus facile, car la condition d'irrotationnalité (1) simplifie énormément les calculs. Distincte des équations de la dynamique, elle est une propriété intrinsèque de certains types d'écoulement; on démontre grâce au théorème de Lagrange ([1]) que, dans certaines hypothèses, un écoulement qui est irrotationnel à l'instant initial le demeure par la suite.

En dynamique des faisceaux d'électrons, on sait ([2]) que le théorème de Lagrange est vrai, à condition de remplacer $\vec{v}$ par le vecteur $\vec{p} = \overrightarrow{mv} + e\vec{A}$

([3]) R. Bedos, *Communication à la section Méditerranée de la Société de Physique*, séance du 3 décembre 1955.

(*) Séance du 14 décembre 1955.

([1]) Chazy, *Cours de Mécanique rationnelle* (édit. Gauthier-Villars), 2, p. 447.

([2]) Gabor, *Proceedings of the I. R. E.* 33, 2, novembre 1945, p. 792.

(m masse de l'électron, $\vec{v}$ vecteur vitesse, e charge de l'électron, A potentiel vecteur).

Il en résulte que l'irrotationnalité exprimée maintenant par la formule

$$\overrightarrow{\mathrm{rot}}\, p = 0 \tag{2}$$

se conserve le long d'un faisceau. L'irrotationnalité des faisceaux est donc déterminée à un certain instant initial par des conditions remplies sur la cathode ou sur un certain diaphragme. Gabor, dans un article fondamental [2], a étudié ces conditions et a démontré qu'elles étaient satisfaites par les faisceaux émis d'une cathode sans vitesse initiale, et en l'absence de champ magnétique normal à la surface de cette cathode. L'exposé de Gabor est limité aux faisceaux non relativistes.

Nous avons repris l'étude de ces questions, et obtenu les résultats suivants :

— Le théorème de Lagrange se transpose aisément en théorie relativiste, et *la condition d'irrotationnalité s'écrit toujours sous la forme* (2), *mais en considérant que m varie avec la vitesse selon la formule classique de la relativité restreinte.*

Il existe d'autres conditions d'irrotationnalité sur la cathode que celles signalées par Gabor. En particulier, les suivantes, en régime permanent :

— champ magnétique normal nul;

— champ électrique tangentiel nul;

— vecteur vitesse identique (mais non nécessairement nul) en tous les points de la cathode, ou sur un diaphragme quelconque.

II. *Équation générale relativiste des faisceaux d'électrons irrotationnels monodromiques.* — Un faisceau d'électrons est dit monodromique s'il existe en tout point de ce faisceau et à tout instant un vecteur $\vec{v}$ unique. La théorie de ces faisceaux est formellement la plus simple. En combinant (2) avec l'équation de la dynamique :

$$\frac{d(\overrightarrow{mv})}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \tag{3}$$

on trouve les expressions du champ électromagnétique :

$$e\vec{B} = -\overrightarrow{\mathrm{rot}}\, mv \tag{4}$$

$$e\vec{E} = \frac{\partial(\overrightarrow{mv})}{\partial t} + \frac{1}{m}\overrightarrow{\mathrm{grad}}\left(\frac{1}{2}m^2v^2\right). \tag{5}$$

Les expressions (4) et (5) des champs doivent satisfaire aux quatre équations de Maxwell, équations en $\vec{E}$, $\vec{B}$, $\vec{v}$, ρ (densité).

On constate que deux de ces équations sont identiquement satisfaites et que

l'élimination de ρ entre les deux autres donne la seule condition :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\,\text{B} = \frac{1}{c^2}\left(\vec{v}\,\text{div}\,\vec{\text{E}} + \frac{\partial \vec{\text{E}}}{\partial t}\right). \tag{6}$$

En remplaçant dans (6) E et B par leurs expressions, on obtient une équation vectorielle en $\vec{v}$ qui est l'équation générale de la charge d'espace. C'est une équation non linéaire du deuxième ordre, plus simple que l'équation du troisième ordre donnée par Gabor (mais elle est valable seulement pour les faisceaux monodromiques). De plus elle fait intervenir le vecteur $\vec{v}$, au lieu de la fonction de flux de l'équation de Gabor. En fait, il est commode de l'exprimer avec la variable :

$$\vec{u} = \frac{\vec{v}}{\alpha} \qquad \text{où} \quad \alpha = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{u^2}{c^2}}} \tag{7}$$

on obtient alors :

$$c^2\left[-\overrightarrow{\text{rot rot}}\,u\right] = \alpha\vec{u}\left[\text{div}\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \alpha\Delta\left(\frac{1}{2}u^2\right) + \overrightarrow{\text{grad}}\,(\alpha).\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{2}u^2\right)\right] + \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t}\left[\alpha\,\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{2}u^2\right)\right]. \tag{8}$$

Nous étudierons, dans une prochaine publication, l'application de cette équation à l'étude des oscillations de plasma dans un magnétron en régime de Brillouin.

SPECTROSCOPIE. — *Étude de l'absorption, des rayons restants et des « rayons manquants » de* CuI *à* 77° K *dans le spectre visible.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine** et **René Reiss**, transmise par M. Jean Cabannes.

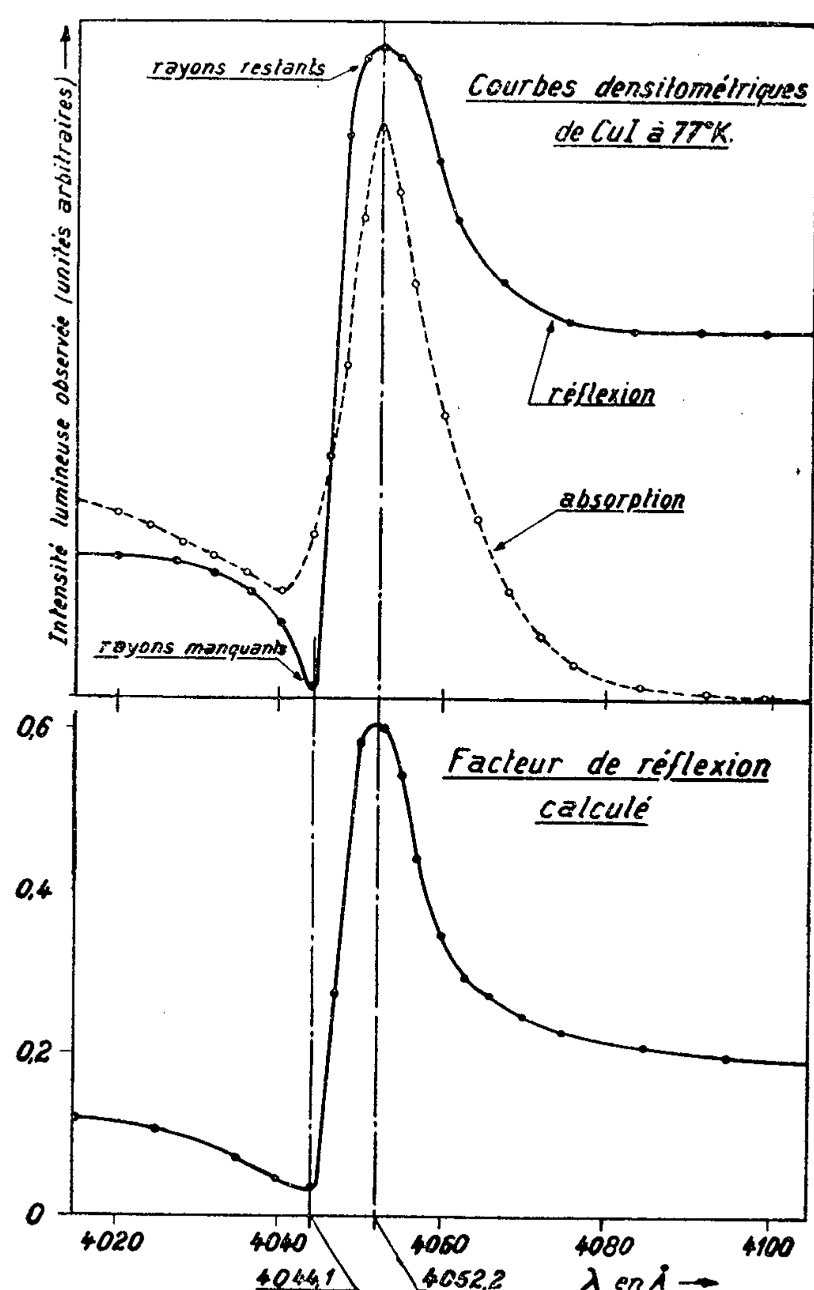
L'étude du spectre réfléchi de lames de CuI à 77° K permet d'observer un maximum de réflexion analogue aux rayons restants au voisinage d'une raie d'absorption de l'exciton, ainsi qu'un minimum quasi nul dans une région spectrale très étroite de plus courte longueur d'onde que la raie d'absorption, que nous suggérons d'appeler « rayons manquants ». Le phénomène est explicable par la dispersion anormale.

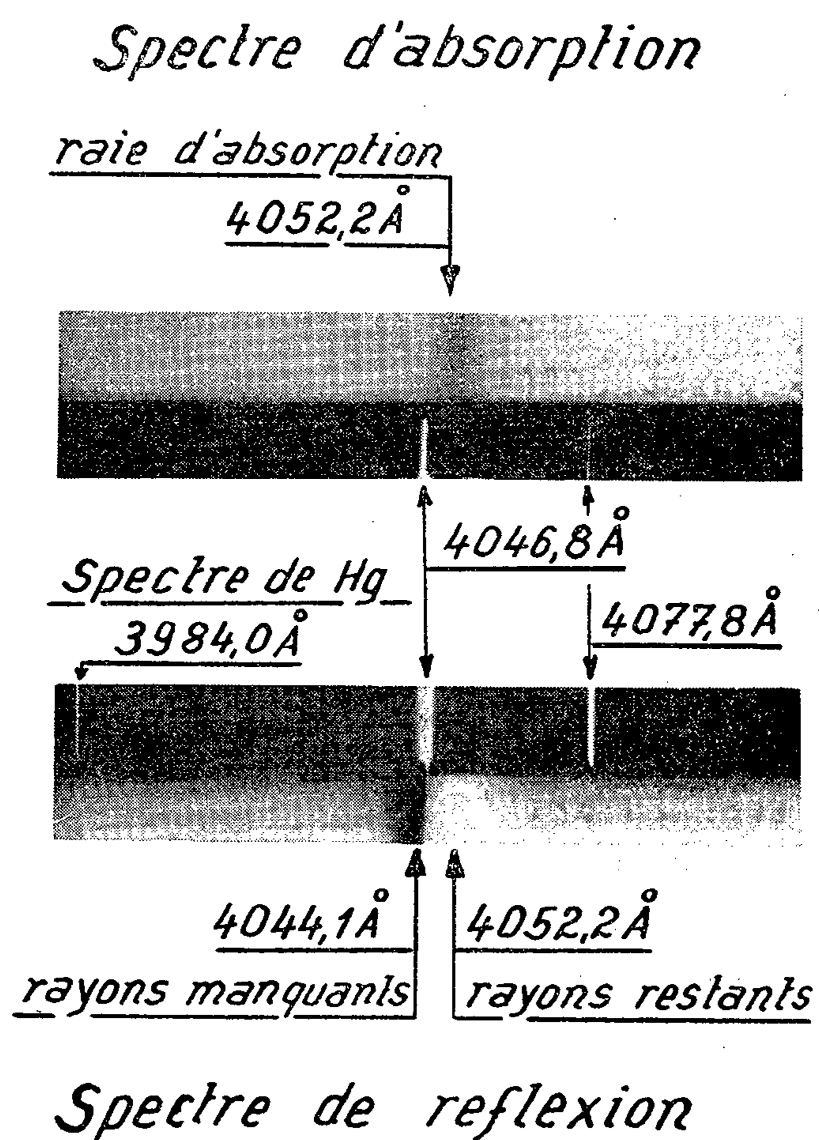
La lame mince de CuI a été obtenue par sublimation à environ 400° C dans un vide peu élevé et condensation du jet de vapeur sur une lamelle de verre chaude (120° C). Elle présente les couleurs du premier ordre de l'échelle des teintes de Newton, ce qui permet d'évaluer son épaisseur maxima à $0,06 \pm 0,01\,\mu$. La lame présente à 77° K une raie d'absorption que nous attribuons à l'exciton ([1]), de 8 Å de largeur moyenne, à $4052,2 \pm 0,5$ Å (*voir* le premier spectre ci-contre).

(*) Séance du 4 janvier 1956.

([1]) Cette raie est de longueur d'onde plus courte que la série de raies observées dans l'hélium liquide avec des lames beaucoup plus épaisses. *Voir* S. Nikitine, Mme L. Couture, G. Perny et R. Reiss, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 629.

Le spectre réfléchi présente : 1° un maximum de réflexion analogue aux rayons restants, dont la longueur d'onde coïncide à 1 Å près avec celle de la raie d'absorption ; 2° un minimum quasi nul à $4044{,}1 \pm 0{,}5$ Å d'environ 3 Å de largeur moyenne, que nous suggérons d'appeler « rayons manquants » (*voir* le deuxième spectre ci-dessous). Ces résultats sont indépendants de l'angle d'incidence de la lumière et de l'épaisseur de la lame. Les rayons manquants peuvent s'expliquer par la dispersion anormale : l'indice de réfraction n passe par un minimum au delà de la raie d'absorption vers les courtes longueurs d'onde, puis augmente en passant par la valeur 1 dans une région où l'indice d'extinction k est déjà très faibles. Or, le facteur de réflexion présente un minimum strict et s'annule pour $n = 1$ et $k = 0$.





Les figures ci-dessus représentent : 1° les courbes densitométriques des clichés obtenus par transmission et par réflexion ; 2° la variation du facteur de réflexion calculé à partir des valeurs de n et de k déduites de la théorie de la dispersion anormale. On a admis pour ce calcul que $n_\infty = 2{,}35$, que k était maximum pour $\lambda = 4052{,}2$ Å (ce qui situe la longueur d'onde propre à 4055 Å) et que la largeur réelle de la raie d'absorption était de 4 Å. La courbe obtenue est la même dans la théorie de Drude que dans celle de Lorentz-Lorenz et est

qualitativement en bonne concordance avec la courbe densitométrique du spectre obtenu par réflexion. Le coefficient d'absorption maximum étant de l'ordre de 10^6 cm^{-1}, l'intensité d'oscillateur f obtenue pour la raie d'absorption est de l'ordre de 0,01 d'après la théorie de Drude ou de 0,002 d'après celle de Lorentz-Lorenz. Nous faisons toutefois toutes réserves pour ces nombres, aucun indice de réfraction n'ayant été mesuré à la température de l'azote liquide.

On trouve également des indications en faveur des rayons manquants dans les spectres de réflexion infrarouges connus. D'autre part, nos observations sont à mettre en rapport avec la dissymétrie des raies d'absorption de l'exciton.

SPECTROSCOPIE. — *Polarisation de la résonance optique de l'isotope* 198 *du mercure.* Note de Mlle **Nelly Rollet** et MM. **Jean Brossel** et **Alfred Kastler**, transmise par M. Jean Cabannes.

La lumière réémise dans le phénomène de résonance optique des atomes présente une polarisation remarquable (1) qui a fait l'objet de nombreuses études (2). La théorie de cette polarisation est liée à la structure Zeeman de la raie de résonance et s'explique par l'excitation sélective de certaines composantes Zeeman par la lumière incidente. L'existence d'un spin nucléaire modifie profondément le degré de polarisation. Pour les divers isotopes du mercure on prévoit des degrés de polarisation très différents indiqués dans le tableau joint à la figure. Ces valeurs se rapportent à la vapeur éclairée en lumière naturelle par la raie de résonance 2 537 Å et observée à angle droit du faisceau incident.

Pour le mercure naturel qui est un mélange des divers isotopes on calcule, en admettant une répartition d'intensité uniforme entre les composantes hyperfines de la radiation excitatrice, un degré de polarisation moyen de 73,5 %.

Un degré de polarisation de cet ordre a été effectivement mesuré par Von Keussler (3) sur la vapeur de mercure à très faible pression de vapeur. Cet auteur a montré que l'augmentation de la pression de vapeur ou l'addition d'un gaz étranger produit une diminution progressive de la polarisation de la lumière de résonance. Cette dépolarisation a été attribuée essentiellement à l'action des chocs qui perturbent l'état excité des atomes.

Nous avons repris cette étude sur un isotope pur, en utilisant un échantillon

---

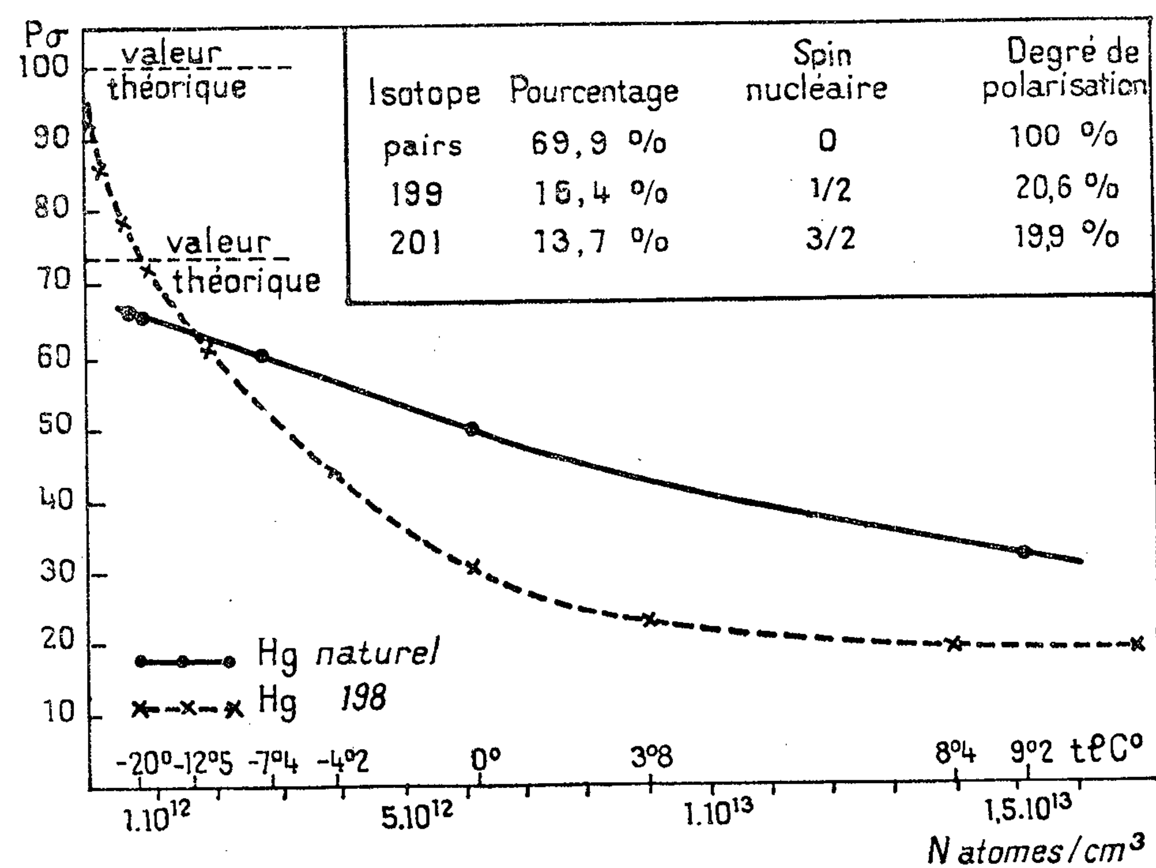
(1) G. Bruhat, *Cours d'Optique*, 4e édit., Masson 1954, § 444 *bis*.

(2) A. C. G. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atomes*, Cambridge University Press, 1934, chap. V; P. Prinsgheim, *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience Publishers, 1949, chap. I, D-G.

(3) V. Von Keussler, *Ann. Physik*, 87, 1927, p. 793.

de mercure 198 préparé à la pile atomique. Cet échantillon, d'origine canadienne, peut contenir comme seule impureté moins de 2 % d'isotope 199.

La cellule de résonance en silice fondue a la forme d'un cube de 28 mm de côté, à cinq faces planes et communique avec un tube en U contenant la petite goutte de mercure. La cellule est placée au centre d'une paire de bobines de Helmholtz pouvant fournir un champ magnétique d'une centaine de gauss.



Isotope	Pourcentage	Spin nucléaire	Degré de polarisation
pairs	69,9 %	0	100 %
199	16,4 %	1/2	20,6 %
201	13,7 %	3/2	19,9 %

Degré de polarisation P_σ en fonction de la densité de vapeur du mercure : N atomes/cm³.

Elle est éclairée parallèlement à ce champ par la lumière non polarisée d'une lampe à mercure haute tension basse pression qui émet fortement la raie 2 537 Å. La lumière de résonance émise à angle droit traverse un prisme de Glazebrook orientable et est enregistrée par un photomultiplicateur. Des lentilles en silice fondue, placées l'une sur le faisceau incident, l'autre sur le faisceau diffusé, rendent les rayons légèrement convergents et améliorent le rendement lumineux. La lumière parasite diffusée par les parois de la cellule de résonance est atténuée en recouvrant les faces de la cellule de peinture noire laissant à découvert des fenêtres carrées de 15 mm de côté sur la face d'entrée et sur la face d'observation. La fenêtre d'observation est aussi près que possible de la face d'entrée (5 mm) de manière à observer une région de la vapeur où la lumière excitatrice a subi peu d'absorption préalable.

Les résultats indiqués correspondent à l'intensité de résonance corrigée de la lumière parasite. La densité de vapeur est réglée par la température de la goutte de mercure. Celle-ci a varié dans nos expériences entre $-50°$ C et $+10°$ C. La température de la cellule est maintenue toujours à 20° C. La pression de vapeur saturante p' de la vapeur de mercure en fonction de la température absolue T′ de la goutte est calculée d'après la formule de Poin-

dexter [4] : $\log_{10} p' = 9,35 - 3550/T'$. Le nombre N d'atomes de mercure par centimètre cube dans la cellule est calculé en tenant compte de l'écart de température entre la cellule et la goutte. Pour calculer le degré de polarisation de la lumière de résonance, on effectue pour chaque densité de vapeur deux mesures avec des orientations orthogonales du glazebrook analyseur, l'une donnant l'intensité I_σ des vibrations σ perpendiculaires au champ magnétique, l'autre donnant l'intensité I_π des vibrations π parallèles à ce champ. Après correction de la lumière parasite, le degré de polarisation est donné par : $P_\sigma = (I_\sigma - I_\pi)/(I_\sigma + I_\pi)$.

Les mesures ont été faites sur le mercure naturel, et avec la même cellule et le même dispositif sur l'échantillon d'isotope 198, avec deux valeurs du champ magnétique : 20 et 100 gauss. Les résultats obtenus sur le mercure naturel sont en bon accord avec ceux de Von Keussler. La figure reproduit les courbes de polarisation que nous avons obtenues dans un champ de 20 gauss : en ordonnée le degré de polarisation P_σ, en abscisse le nombre d'atomes de mercure par centimètre cube. Les valeurs limites mesurées sous très faible pression ($P_\sigma = 69$ % pour Hg naturel à $-20°$ C, $P_\sigma = 96$ % pour Hg^{198} à $-50°$ C) sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques. L'écart s'explique par le parallélisme imparfait des rayons lumineux.

Le caractère le plus frappant qui résulte de la comparaison des deux courbes est que dans le cas de l'isotope 198 le degré de polarisation, plus élevé à faible densité que pour le mercure naturel ainsi que le prévoit la théorie, décroît beaucoup plus vite lorsque la densité de vapeur augmente. Cette différence s'explique difficilement si l'on attribue la décroissance à l'effet des chocs. Elle s'explique au contraire si l'on admet que l'effet principal de dépolarisation est dû à des réabsorptions et des diffusions successives des photons, c'est-à-dire à l'« emprisonnement » de la radiation de résonance à l'intérieur de la cellule. A égalité de densité de vapeur le coefficient d'absorption pour la radiation de résonance est environ cinq fois plus grand pour un isotope pur que pour le mercure naturel. A la densité de vapeur correspondant à la vapeur saturante à 0° C le libre parcours moyen d'un photon n'est que de l'ordre de 2 mm pour l'isotope pur. Étant donné les dimensions de la cellule de résonance le phénomène de rediffusion doit donc être très marqué pour un isotope pur, et l'on peut montrer qu'il entraîne une dépolarisation de la lumière de résonance.

Les résultats que nous venons d'obtenir sont à rapprocher de ceux obtenus par Holstein et ses collaborateurs [5] dans l'étude de la durée d'émission de la lumière de résonance emprisonnée dans le cas du mercure naturel et dans celui de l'isotope 198 pur.

---

(4) Poindexter, *Phys. Rev.*, 26, 1925, p. 859.

(5) T. Holstein et al., *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1212; 76, 1949, p. 1257; 82, 1951, p. 567; 85, 1952, p. 985 et 89, 1954, p. 201.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption de la vapeur d'acide formique au voisinage de* 3 mm *de longueur d'onde*. Note de M. **Raymond Wertheimer**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons mis en évidence quelques raies d'absorption de la vapeur d'acide formique, que nous avons tout lieu d'attribuer à des transitions du monomère entre les niveaux de rotation J = 3 et J = 4.

Rogers et Williams (¹) ont mesuré sept raies d'absorption de la vapeur d'acide formique au voisinage de 1,25 cm de longueur d'onde; ils ont identifié deux raies correspondant à des transitions entre niveaux de rotation du monomère. Trambarulo et Moser (²) en poussant l'étude du spectre de rotation pure jusqu'au voisinage de 6,5 mm de longueur d'onde ont permis l'identification de trois transitions entre les états J = 1 et J = 2; ils ont été conduits à des valeurs des constantes d'inertie différentes de celles résultant des travaux antérieurs. Avec l'appareillage que nous avons mis au point, nous avons effectué quelques mesures au voisinage de 3 mm de longueur d'onde.

Ces mesures ont été effectuées à faible pression et à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre à simple balayage, alimenté par génération d'harmoniques à partir d'un klystron centimétrique du type 2K33.

Les mesures de fréquences ont été faites sur la fondamentale à partir des étalons (³) du Laboratoire National de Radioélectricité. Chaque détermination de fréquence a été la moyenne de deux mesures dont l'une était faite en décrivant la raie d'absorption par un balayage à fréquence croissante, l'autre étant faite à l'aide d'un balayage à fréquence décroissante.

Le tableau ci-dessous donne pour les fréquences des raies $J = 3 \to 4$ la moyenne de deux séries de déterminations faites à quelques jours d'intervalle; l'écart maximum entre les déterminations de chacune de ces deux séries était en valeur relative toujours inférieur à $2 \cdot 10^{-6}$.

Transitions.	Fréquences (GHz).	Transitions.	Fréquences (GHz).
$3_{13} \to 4_{14}$	$86,5459_{(2)}$	$3_{30} \to 4_{31}$	$89,9503_{(4)}$
$3_{03} \to 4_{04}$	$89,5791_{(8)}$	$3_{21} \to 4_{22}$	$90,1645_{(2)}$
$3_{22} \to 4_{23}$	$89,8615_{(2)}$	$3_{12} \to 4_{13}$	$93,0984_{(6)}$
$3_{31} \to 4_{32}$	$89,9483_{(2)}$		

Les raies sont définies par la notation J_{k_{-1},k_1} généralement admise; elles sont du type $\Delta J = +1$; $\Delta K_{-1} = 0$; $\Delta K_1 = +1$.

(¹) *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 480 et 83, 1951, p. 210 A.

(²) *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1622 L.

(³) Decaux, *Onde électrique*, 32, 1952, p. 219.

Un premier dépouillement de ces mesures conduit à attribuer aux constantes d'inertie de la molécule du monomère les valeurs suivantes

$$B_0 = 12{,}0548\ \text{GHz}, \qquad C_0 = 10{,}4161\ \text{GHz}.$$

En utilisant ces valeurs et en prenant pour valeur du paramètre d'asymétrie

$$b = \frac{B_0 - C_0}{2A_0 - B_0 - C_0} = -0{,}0124$$

on peut calculer les fréquences de transitions à l'aide des relations données par Townes et Schawlow ([4]) et l'on retrouve une assez bonne concordance avec les fréquences mesurées (l'écart reste inférieur à 6,4 MHz et il n'atteint cette valeur que pour des transitions entre niveaux d'énergie assez élevée, à savoir $3_{31} \to 4_{32}$ et $3_{30} \to 4_{31}$).

Les valeurs ci-dessus diffèrent sensiblement de celles trouvées par Trambarulo et Moser ([2]) lors de leur étude des transitions entre les états $J = 1$ et $J = 2$. Nous avons constaté une diminution de $B_0 - C_0$ que Trambarulo et Moser trouvent égale à 1640,6 MHz alors que nos mesures donnent 1638,7 MHz pour les transitions $J = 3 \to 4$.

Les différences entre ces valeurs étant supérieures aux erreurs expérimentales, nous avons entrepris d'étendre les possibilités de notre spectromètre afin de déterminer si elles sont dues à une influence de la distorsion centrifuge.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *La résistance shunt des accélérateurs linéaires.* Note de M. **Wassek Chahid**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons proposé dans une Note précédente, une méthode de mesure des résistances shunt des cavités du type « rhymbatron » ([1]). Nous appliquons ici cette méthode à la mesure des résistances shunt des accélérateurs linéaires. Nous rappelons que la résistance shunt Z, d'après la méthode indiquée, est donnée par

$$Z = Q_0 \frac{\Delta\omega}{\omega} \frac{\left[\int E_z^{(0)}\, dz\right]^2}{\int E_z^2(0)\, dz} \frac{3{,}6.10^{12}}{\pi a^2(\varepsilon - 1) f} \ \text{ohms}, \tag{1.1}$$

Q_0 et $f = \omega/2\pi$, étant les valeurs (mesurées) du facteur de qualité et de la fréquence de résonance; les intégrales du champ axial sont à prendre le long de l'axe.

1. Pour calculer ces intégrales nous allons indiquer un développement du

([4]) *Microwave Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, 1955, Appendix III.

([1]) W. Chahid, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1733.

champ valable dans le volume d'une cavité de l'accélérateur. Les équations de Maxwell montrent que, dans le cas du mode actuel E_{010} :

$$(1.2)\quad \begin{cases} E_Z^{ex} = A_0 k^2 \mathcal{C}_0(kr) - \sum_{n=1}^{\infty} A_n p_n^2 \Phi_0(p_n r) \cos\left(\frac{n\pi}{h} z\right), \\ E_Z^{in} = B_0 k^2 J_0(kr) - \sum_{n=1}^{\infty} B_n p_n^2 I_0(p_n r) \cos\left(\frac{n\pi}{h} z\right), \end{cases}$$

avec

$$\mathcal{C}_0(kr) = J_0(kr) Y_0(kR) - Y_0(kr) J_0(kR),$$

et

$$\Phi_0(p_n r) = I_0(p_n r) K_0(p_n R) - K_0(p_n r) I_0(p_n R)$$

R rayon de la boîte cylindrique de la cavité, $2h$, sa hauteur totale. On pose $p_n^2 = (n\pi/h)^2 - k^2$, $k = \omega/c$ et, ex : à l'extérieur des tubes, in : à leur intérieur. J_0, Y_0, fonctions de Bessel, première et deuxième espèces; I_0, K_0, les fonctions correspondantes modifiées. Les autres composantes du champ peuvent se déduire de E_Z. A_n et B_n, sont des coefficients que l'on détermine à l'aide de la valeur du champ sur la coupure $r = R_0$, soit d'après une publication antérieure (²) :

$$(1.3)\quad E_Z(R_0) = c + \frac{b}{\sqrt{1 - \left(\frac{z}{l}\right)^2}}$$
$$= \frac{l}{h}\left\{\left(c + \frac{\pi}{2} b\right) + 2\sum_{n=1}^{\infty}\left[c\,\frac{\sin\left(\frac{n\pi l}{h}\right)}{\left(\frac{n\pi l}{h}\right)} + \frac{\pi}{2} b J_0\left(\frac{n\pi l}{h}\right)\right]\cos\left(\frac{n\pi}{h} z\right)\right\}.$$

Il existe d'autre part une relation entre c et b; on l'obtient en exprimant l'égalité des expressions du flux du vecteur de Poynting à travers la surface $r = R_0$, calculées par les deux distributions (1.2). La répartition (1.3) n'est valable que pour des tubes de glissement minces. D'après W. Walkinshaw (³) le champ est pratiquement uniforme entre les tubes supposés pleins et nous admettrons ici ce fait entre le métal des tubes $R_1 \leq r \leq R_2$ très épais par rapport à leur rayon intérieur R_1. Dans ce cas également, les constantes A_n et B_n se déterminent comme précédemment; il suffit à cet effet de remplacer la surface cylindrique $r = R_0$ par les deux surfaces $r = R_1$ et $r = R_2$.

2. Le rapport des intégrales de (1.1) :

$$\frac{\left[\int E_Z(0)\,dz\right]^2}{\int E_Z^2(0)\,dz} = 2\mathcal{L}$$

(²) W. CHAHID, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 42.

(³) *A. E. R. E.*, Harwell, T/M 104.

devient pour des tubes minces :

$$(2.1)\qquad 2\,\mathcal{L}_m = 2\,h\left(1+2\,\frac{J_0^2(kR_0)}{\left(1+\dfrac{\pi b}{2c}\right)^2}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{\sin\left(\dfrac{n\pi l}{h}\right)}{\dfrac{n\pi l}{h}}+\frac{\pi b}{2c}J_0\left(\frac{n\pi l}{h}\right)\right]^2\frac{1}{I_0^2(p_nR_0)}\right)^{-1}$$

et pour des tubes très épais :

$$(2.2)\qquad 2\,\mathcal{L}_e = 2\,h\left(1+\frac{2}{\pi^2}\,\frac{J_0^2(kR_1)}{\left(\dfrac{l}{h}\right)^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\,\frac{\sin^2\left(\dfrac{n\pi l}{h}\right)}{I_0^2(p_nR_1)}\right)^{-1}.$$

Il sera rarement nécessaire de tenir compte des termes d'ordre $n \geqq 2$, pour obtenir les valeurs des résistances shunt à 5 % près. Nous avons ainsi obtenu des résultats que nous comparons d'une part avec ceux fournis par la méthode de M. Denis et R. Liot (4), dans laquelle on introduit un bâtonnet de quartz de rayon sensiblement égal au rayon intérieur des tubes. Ces auteurs établissent à l'aide de quelques hypothèses la relation

$$(2.3)\qquad Z = Q_0\,\frac{1{,}14}{\varepsilon-1}\,\frac{2\,l}{a^2 f}\,\frac{\Delta\omega}{\omega}\,10^{12}\ \text{ohms}$$

semblable à la nôtre, $2\,\mathcal{L}$ étant remplacé par $2\,l$ (largeur de la coupure). Cette relation ne fournit toutefois qu'un ordre de grandeur. D'autre part nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus directement à partir de la définition

$$Z = Q_0\,\frac{\left[\int E_z(0)\,dz\right]^2}{W}$$

où W est l'énergie moyenne totale de la cavité. Nous construisons le champ axial expérimentalement point par point, en mesurant la variation de fréquence causée par l'introduction d'un obstacle. Pour une bille métallique de rayon b,

$$(2.4)\qquad Z = Q_0\,\frac{\left[\int\left(\dfrac{\Delta\omega}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}dz\right]^2}{2\,\omega\pi b^3}.$$

La méthode est déjà signalée par G. L. Hall et P. Parzen (5). Elle est précise mais assez longue. On trouve un bon accord comme le montre le tableau resumant nos résultats suivant les trois méthodes. Nous rappelons que le fil doit être de diamètre convenable de manière que la variation de fréquence $\Delta\omega$, soit suffisante pour être mesurable avec précision, tout en restant

(4) *Ann. Radioélectr.*, **2**, 1947, p. 435.

(5) *Proc. Inst. Rad. Eng.*, **41**, 1953, p. 1769.

dans les conditions d'application de notre théorie. Pour donner un ordre de grandeur, nos mesures sont faites sur des cavités dont les tubes de glissement ont un rayon intérieur $R_1 = 1,5$ mm et au moyen de trois fils de rayons 0,25, 0,30 et 0,35 mm; au-delà de ces limites, les résultats perdent leur bonne approximation.

Cavité.	$2h = 4(2l)$ (mm).	R_2 (mm).	Q_0.	$\frac{Z}{Q_0}$. Chahid.			Hall.	Denis.
[1]..........	10,28	5,5	1 850	59	58	61,5	60	41
[2]..........	20,56	4,06	3 200	136	135	131	132,5	110,5
[3]..........	32,5	2,28	5 900	245	251	245	249,5	221

La relation (2.2) est appliquée dans le cas de la cavité [1] seulement. Le rayon moyen des tubes des deux dernières est

$$R_0 = \frac{1}{2}(R_1 + R_2).$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interactions des ions argent et de la gélatine en solution.* Note de MM. **Jean Salvinien** et **Serge Combet**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'abaissement apparent de l'activité des ions Ag^+ dans un sol de gélatine, quand le pH croît, est attribué au fait que les ions Ag^+ et les protons entrent en compétition pour se combiner aux divers groupes ionogènes de la protéine.

L'analyse de certains phénomènes de précipitation en présence de gélatine (¹) conduit à étudier les interactions possibles entre celle-ci et les ions argent. Des études ont déjà été faites sur ce sujet (²) mais elles concluent à des processus d'adsorption ou se bornent à constater une combinaison de l'argent avec la gélatine. Cependant, la notion d'adsorption n'apporte rien de nouveau dans l'étude des solutions homogènes et, d'autre part, s'il y a combinaison chimique, il est sans doute possible de l'attribuer à certains groupements fonctionnels de la protéine.

Le titrage par la potasse d'une solution acidifiée de gélatine à 5 % dans du nitrate de potassium 0,5 m a été effectué à 25°C d'abord en présence d'une faible quantité de nitrate d'argent et ensuite en l'absence de ce sel. Pendant les titrages, on a suivi le pH grâce à un électrode de verre et l'activité des ions Ag^+ au moyen d'une électrode d'argent chloruré. On attribue l'abaissement de

(¹) S. Combet et F. Hamdiken, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 18.

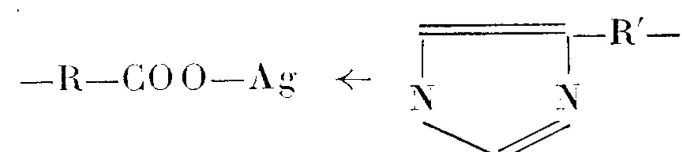
(²) R. Audubert, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 838; B. H. Caroll et D. Hubbard, *Bur. Standards J. Research*, 7, 1931, p. 811; W. Grassman et D. Kusch, *Z. Physiol. Chem.*, 290, 1952, p. 216; A. Van Hook, *J. Phys. Chem.*, 45, 1941, p. 422.

l'activité de Ag^+ quand le pH croît à une combinaison avec la gélatine, le coefficient d'activité de l'argent étant supposé constant. Le tableau I donne la variation du nombre ν d'ions argent combinés à 1 g de gélatine sèche en fonction du pH et de la concentration en argent libre c_{Ag^+}.

TABLEAU I.

pH	2,30	2,68	3,03	3,45	3,86	4,38	4,67	5,26
$c_{Ag^+x}.10^3$	3,20	3,16	3,10	2,98	2,85	2,62	2,44	2,08
$\nu.10^5$	0,00	0,046	0,177	0,476	0,835	1,46	1,99	2,97
pH	5,72	6,27	6,93	7,13	7,95	8,45	8,72	–
$c_{Ag^+x}.10^3$	1,86	1,66	1,46	1,40	0,91	0,43	0,15	–
$\nu.10^5$	3,74	4,34	4,96	5,18	6,75	8,25	9,16	–

La variation du taux de combinaison avec le pH est tout à fait analogue à celle observée avec d'autres métaux et d'autres protéines ([3]). Cependant, deux domaines distincts apparaissent ici : de pH 2,3 à 7, il y a combinaison graduelle et ensuite au-dessus de pH 7, l'argent dissimulé augmente plus vite. Le déplacement des courbes de titrage acidobasique de la gélatine en présence de nitrate d'argent aussi bien que la variation du pH d'une solution de gélatine lors de l'addition de nitrate d'argent indiquent que les protons et les ions argent sont en compétition pour la formation de complexes avec les mêmes groupes de la protéine. Au-dessous de pH 7, les seuls groupes qui se dissocient notablement sont les groupes carboxyle et imidazole ([4]). Les valeurs de ν dans cette région s'accordent avec une participation des groupes imidazole à la complexion de l'argent. D'autre part ([5]), ([6]), on peut raisonnablement supposer la formation d'un complexe de type



bien que l'argent soit généralement bicoordiné dans les complexes avec l'azote. En effet, il semble que dans les complexes avec les groupements azotés des polypeptides, le rapport du nombre d'atomes de métal au nombre d'atomes d'azote soit uniformément de 1 quelle que soit la coordinance du métal engagé ([3]), ([7]), ([5]), ([6]).

TABLEAU II.

pH	4,38	4,67	5,26	5,72
pK⁰	3,09	3,11	3,11	3,18

([3]) C. TANFORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 211.
([4]) J. SALVINIEN et S. COMBET, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 114.
([5]) R. M. KEEFER et H. G. REIBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 2951.
([6]) DESNUELLE dans NEURATH et BAILEY, *The proteins*, New-York, 1A, 1953, p. 116.
([7]) GURD et GOODMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 670.

La valeur de la constante K^0 pour la réaction globale dans l'hypothèse de la formation de ce complexe a été calculée selon l'équation (1) (tableau II).

$$K^0 = \frac{(-COO^-)\,(-Im)\,(Ag^+)}{(-COO-Ag \leftarrow Im-)}\,e^{2wz}. \qquad (1)$$

De pH 4 à 5,7, la valeur de K^0 varie lentement; cette variation est cependant beaucoup plus faible que celle observée dans d'autres cas analogues ([3]). Enfin l'ordre de grandeur de K^0 est en accord avec la constante de dissociation du premier complexe de l'histidine pure avec l'ion Ag^+, pK 2,9 environ ([8]), surtout si l'on remarque que l'acidité de l'imidazole dans l'histidine pure (pK 6,0) est supérieure à celle du même groupe dans la gélatine (pK 6,9) ([9]). Aux pH supérieurs à 6, les groupes aminés commencent vraisemblablement à participer à la complexion des ions argent. Aux pH inférieurs à 3,8, de fortes variations de K^0 conduisent à penser qu'il se produirait un carboxylate d'argent dont on n'a pas tenu compte ici.

Des expériences, où l'équilibre de répartition à 5° C de l'ion Ag^+ entre un gel de gélatine et une solution aqueuse de nitrate d'argent a été étudié, indiquent une variation de la combinaison de l'ion Ag^+ analogue à celle observée ci-dessus.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode de délipidation de la sérum-albumine.* Note (*) de Mlle **Madeleine Champagne**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La protéine utilisée dans ce travail est un échantillon d'albumine de plasma de bœuf cristallisée.

Le diagramme de sédimentation de l'albumine en solution NaCl 0,15 M à pH 5,32 montre l'existence d'une composante de masse supérieure à celle de la sérum-albumine dont la proportion est d'environ 5 % de la protéine totale.

La diffusion brownienne libre de la même solution s'effectue comme si celle-ci était monodisperse. La constante de diffusion correspondante est $\Delta = 5{,}8_2 \cdot 10^{-7}$.

La viscosité intrinsèque : $[\eta] = 4{,}05$.

La masse moléculaire moyenne obtenue par diffusion de la lumière : $M_W = 75\,800$.

Quand on acidifie la solution par addition d'acide chlorydrique 0,15 M, on

---

([8]) S. Valladas-Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 831.

([9]) J. Bjerrum, *Chem. Rev.*, 46, 1950, p. 381.

(*) Séance du 4 janvier 1956.

constate pour des pH inférieurs à 3,2 l'apparition d'un trouble avec opalescence 30 mn à 1 h après acidification. Le même phénomène a été observé par Jen Tsi Yang et J. F. Foster sur un échantillon de sérum albumine de même provenance [1]. Si l'on centrifuge (20 mn à 18 000 tours) le floculat passe dans un mince culot et le liquide surnageant est limpide. Le liquide se trouble à nouveau tant que le pH est supérieur à 2, et l'on peut recommencer l'opération. Lorsque le pH est inférieur à 2, après quelques heures de contact, le liquide résultant d'une première centrifugation reste clair. Aucun trouble ne peut plus être produit, par exemple en revenant à pH 5,3 et en réacidifiant jusqu'à des pH de l'ordre de 1.

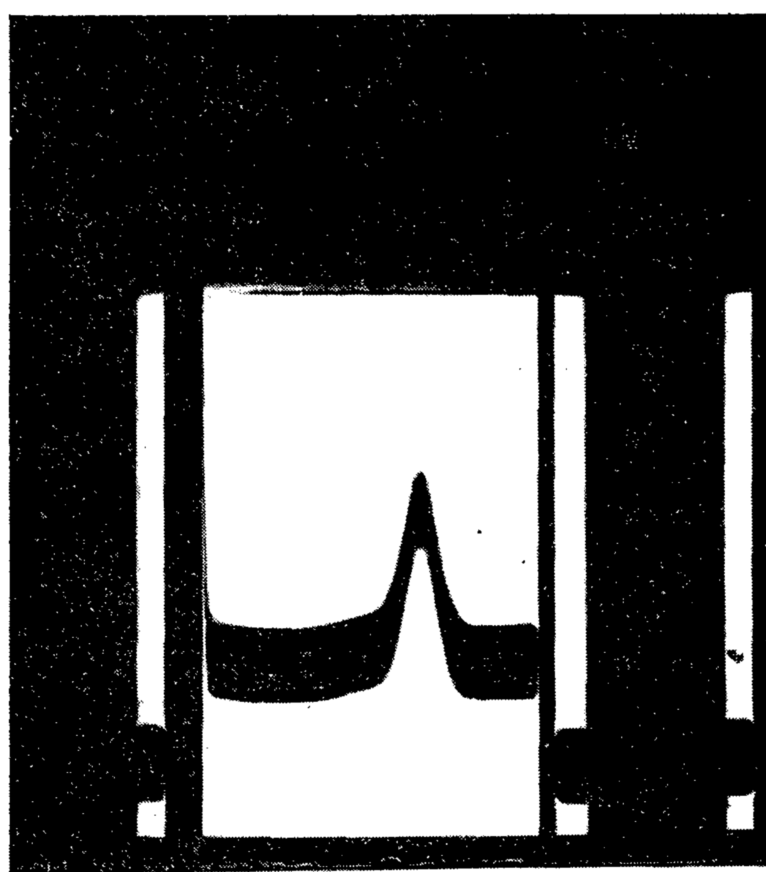


Fig. 1. — Ultracentrifugeuse.
Température : 25°; vitesse : 60 000 t/s; temps : 73 mn; concentration : $c = 1\ \%$.

On observe le même phénomène pour des pH voisins de 3, mais il faut augmenter la durée du séjour à pH acide (plusieurs jours).

La masse du culot est de l'ordre de 1 % de la masse du soluté. L'analyse a donné les résultats suivants : les 2/3 environ du culot sont solubles dans l'acétone. Cette fraction soluble donne une réaction fortement positive aux vapeurs d'acide osmique et au soudan III. Elle ne contient pas de phosphore en quantité décelable, pas d'azote. La fraction insoluble qui n'a pu être absolument

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, n° 6, p. 1589.

purifiée du fait de la trop faible quantité contient une proportion d'azote d'environ 10 %.

On peut donc conclure que la substance formant le culot est de nature lipido-protéique.

La solution débarrassée de cette impuretée est ramenée à pH 5,3 et examinée dans les mêmes conditions que la solution initiale.

Le diagramme de sédimentation reste identique à la différence que la composante de haute masse a légèrement augmentée, sa proportion étant d'environ 9 %.

Corrélativement les valeurs de $\Delta[\eta]$ et M_w ont légèrement varié et sont devenues :

$$\Delta = 5,69.10^{-7},$$
$$[\eta] = 4,2,$$
$$M_w = 86600.$$

Enfin les tests immunochimiques sont identiques pour la solution originelle et la solution traitée.

En conclusion, le traitement acide à pH inférieur à 2, suivi de centrifugation, nous a permis d'éliminer un reste de lipide contenu dans le sérum albumine cristallisé.

L'échantillon ainsi purifié, contient toujours l'impureté de grande masse. L'augmentation de son pourcentage par le traitement acide provient vraisemblablement d'aggrégats de sérum albumine formés au cours de l'acidification.

Nous n'avons pas été en mesure de généraliser ces essais sur d'autres échantillons de sérum albumine, mais un sérum albumine humain fourni par le Docteur Schultze de Marburg, laisse apparaître le même trouble opalescent à pH acide.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude à* 300 MHz *de l'impédance d'une cellule d'électrolyse dont l'anode est fortement polarisée*. Note de M. **Michel Froment**, présentée par M. Eugène Darmois.

La polarisation des électrodes peut avoir une influence sur les valeurs apparentes des constantes diélectriques des solutions électrolytiques. On étudie les effets de cette polarisation sur les constantes diélectriques apparentes des solutions de polissage électrolytique. Les solutions utilisées permettent d'atteindre, au cours de la polarisation en courant continu, des valeurs élevées des tensions anodiques.

Les mesures décrites ici sont effectuées avec un admittancemètre du Laboratoire National de Radioélectricité et correspondent à une fréquence de 300 MHz. La cellule de mesure est placée au bout d'une ligne coaxiale dont la longueur

est égale à la longueur d'onde du courant alternatif, soit 1 m; ceci permet d'obtenir sur l'admittancemètre des lectures directes des composantes de l'admittance. On en déduit les composantes ε' et ε'' de la constante diélectrique apparente; on peut aussi, à partir de ces valeurs, obtenir les composantes de l'impédance $Z[Z = R - (j/C\omega)]$ de la cellule.

Pour pouvoir effectuer des mesures au cours de l'électrolyse, on introduit dans la ligne coaxiale un condensateur qui arrête le courant continu et l'on place à la sortie de la cellule une self qui empêche le courant alternatif de passer dans le circuit de polarisation. La cellule de mesure se présente sous la forme d'un condensateur cylindrique de longueur 10 mm; le conducteur central qui constitue l'anode a un diamètre de 6 mm; le conducteur extérieur qui constitue la cathode a un diamètre de 26 mm.

Des mesures préliminaires sur des liquides de constantes diélectriques connues (benzène, eau) ont permis de déterminer les éléments parasites de la cellule; puis on a vérifié sur d'autres liquides que les valeurs des éléments parasites ainsi déterminées étaient exactes : ainsi on trouve pour l'acétate d'éthyle $\varepsilon' = 6{,}04$ (ε' admis $= 6$) et pour l'acétone $\varepsilon' = 20{,}7$ (ε' admis $= 20{,}7$).

L'addition d'ions ClO_4^- à des solvants comme l'anhydride acétique ou l'alcool éthylique fait diminuer ε' et augmenter les pertes du solvant.

% en volume d'acide perchlorique.	ε'.	ε''.	R (Ω).	C (pF).	Poids de $(ClO_4)_2Mg, 2H_2O$ (en g/l).	ε'.	ε''.	R (Ω).	C (pF).
0.....	22	0,54	1,49	8,4	0.....	26,8	6,6	12	10,8
7.....	18,5	40	28,8	39,8	10.....	24,9	16,1	25,5	13,4
11.....	14,5	55	23,8	84,5	20.....	23,0	26,2	30,1	20
15.....	10,5	66	20,7	160	30.....	21,7	33,7	29,4	28
20.....	8,8	56	24,4	140	50.....	17,8	46,8	26,0	50
27.....	4,5	75	18,6	480	100.....	12,6	61,8	21,7	120

Solvant : anhydride acétique, 98 %. Solvant : alcool éthylique, 96°.

Lorsque la cellule, remplie par l'un de ces bains, est polarisée par le passage d'un courant continu, on trouve qu'en fonction de la tension appliquée, ε' passe par un maximum et ε'' par un minimum.

On voit d'après le tableau suivant que le maximum de ε' et le minimum de ε'' correspondent pratiquement à un minimum de C et à un maximum de R; ces deux extremums ayant lieu à la fin du palier de la coube courant-tension; en ce point le polissage électrolytique s'effectue dans les meilleures conditions.

L'augmentation de ε' et la diminution de ε'' pour les tensions correspondant au palier de l'intensité ne peuvent être expliquées par un échauffement du bain provoqué par le passage du courant d'électrolyse.

V (volts).	I (mA).	ε'.	ε''.	R (Ω).	C (pF).
Anode en nickel. Bain : anhydride acétique et 20 % en volume d'acide perchlorique.					
0	0	6,88	64	21,53	228,7
5	7,5	7,20	63,1	21,78	213,9
7	15	7,41	62,5	21,96	204,9
13	18	7,43	60,5	22,69	190,9
16	18	7,71	59,0	22,88	181,1
20	25	7,43	59,0	23,26	181,7
30	30	6,62	62,2	22,17	225,8
52	60	6,53	69,2	19,94	283,7
Anode en aluminium. Bain : anhydride acétique et 24 % en volume d'acide perchlorique.					
0	0	8,29	55,2	25,75	131,6
5	0,4	8,40	54,6	26,03	126,9
15	10	8,66	54,2	26,16	121,7
20	11,5	8,82	54,6	25,92	121,4
25	13	8,85	55,2	25,66	123,4
30	15,5	8,96	55,6	25,48	123,9
40	16	8,29	58,1	24,50	145,7
80	19,5	8,18	63,8	22,31	179,2
Anode en fer. Bain : anhydride acétique et 27 % d'acide perchlorique.					
0	0	4,13	75,6	18,39	530,7
5	75	3,43	73,4	19,04	589,6
10	19	5,02	70,2	19,70	379,0
15	18	5,79	68,3	20,26	310,3
20	21	4,80	70,8	19,59	402,0
23	28	4,27	81,4	17,07	596,3
25	32	3,61	85,2	16,33	769,1

V est la tension continue appliquée aux bornes de la cellule et I est l'intensité du courant continu d'électrolyse.

Le tableau ci-après montre que l'augmentation de la température du bain fait varier ε' et ε'' en sens inverse et ne peut que diminuer l'amplitude des variations observées; d'autre part le sens de ces variations est le même que celui observé en basse fréquence : ces résultats montrent que pour les fortes polarisations anodiques l'impédance, mesurée à 300 MHz, est influencée par la double couche à l'anode. Il a été montré par ailleurs ([1]) que les maxima des composantes de l'impédance R et 1/C pouvaient être dus à la diminution de la superficie réelle de l'interface métal-électrolyte au moment des conditions de meilleur polissage; on peut donc penser que cette explication est encore valable à 300 MHz.

([1]) ÉPELBOIN, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 7e série, 5, 1955, p. 679.

t° C	ε'.	ε''.	R (ohms).	C (pF).
21,75	8,9	55,1	24,65	132,6
23,75	8,0	61,9	22,12	184,2
25,75	7,0	65,9	20,90	237,9
28,5	6,5	68,2	20,27	273,5
30,5	5,7	71,6	19,33	344,6
32,5	5,5	75,5	18,37	396,0

Bain : anhydride acétique et 20 % en volume d'acide perchlorique.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Orientation des étoiles de phase γ dans les laitons β-γ.* Note de M. **Edmond Mencarelli** et Mme **Adrienne R. Weill**, présentée par M. Georges Chaudron.

Si l'on observe au microscope les précipités γ d'un laiton β-γ sur une face de clivage, on voit des motifs géométriques simples dont l'orientation cristalline est facile à repérer par figures de corrosion. Les axes des dendrites sont les directions [100] ou [111], leurs limites les directions [110], parfois [010]. Ces résultats sont susceptibles de généralisation.

Sur les laitons à plus de 50 % de zinc, on sait par les travaux antérieurs [1], [2] que la phase γ apparaît au microscope en rosettes à branches multiples de coloration mauve dans la matrice β. De plus l'orientation cristalline des deux phases, de réseaux cubiques apparentés, est identique.

Cependant les axes de croissance dendritique des précipités n'ont jamais été reconnus. Or, si l'on effectue l'observation sur un plan privilégié et orienté la détermination de ces directions est immédiate.

Nous avons en effet étudié les clivages provenant de déchirures de pièces en laiton allié riche en zinc et cristallisé en très gros grain. Après découpage à la scie d'horloger d'un fragment de la pièce, la surface clivée est nettoyée par immersion dans l'acide phosphorique dilué, puis frottée légèrement (plutôt que polie) à l'alumine sur peau de chamois pendant 5 à 20 mn.

L'orientation du clivage, vérifiée par un diagramme de Laue en retour, est un plan (100).

Cette préparation excluant toute abrasion conserve les marques superficielles de propagation de la rupture semi-fragile : lignes radiales ou chevrons, lignes frontales transversales. Parfois on note de part et d'autre des lignes radiales des régimes de stries rectilignes et parallèles, orthogonales, ou presque, par rapport à ces lignes.

Une attaque de quelques minutes au persulfate d'ammonium donne des

(1) R. F. Mehl et O. T. Marzke, *Trans. A. I. M. E.*, 93, 1931, p. 123.

(2) J. Weerts, *Z. Metallkunde*, 24, 1932, p. 265.

figures de corrosion révélant le parallélisme de ces stries et de l'une des directions [100] du plan de clivage (*fig.* 1), ceci est d'ailleurs confirmé par le diagramme de Laue. On en conclut qu'il s'agit de traces des clivages (001), ceux-ci venant à se produire lorsque la propagation de la rupture approche ou atteint la direction [010] sur la surface examinée.

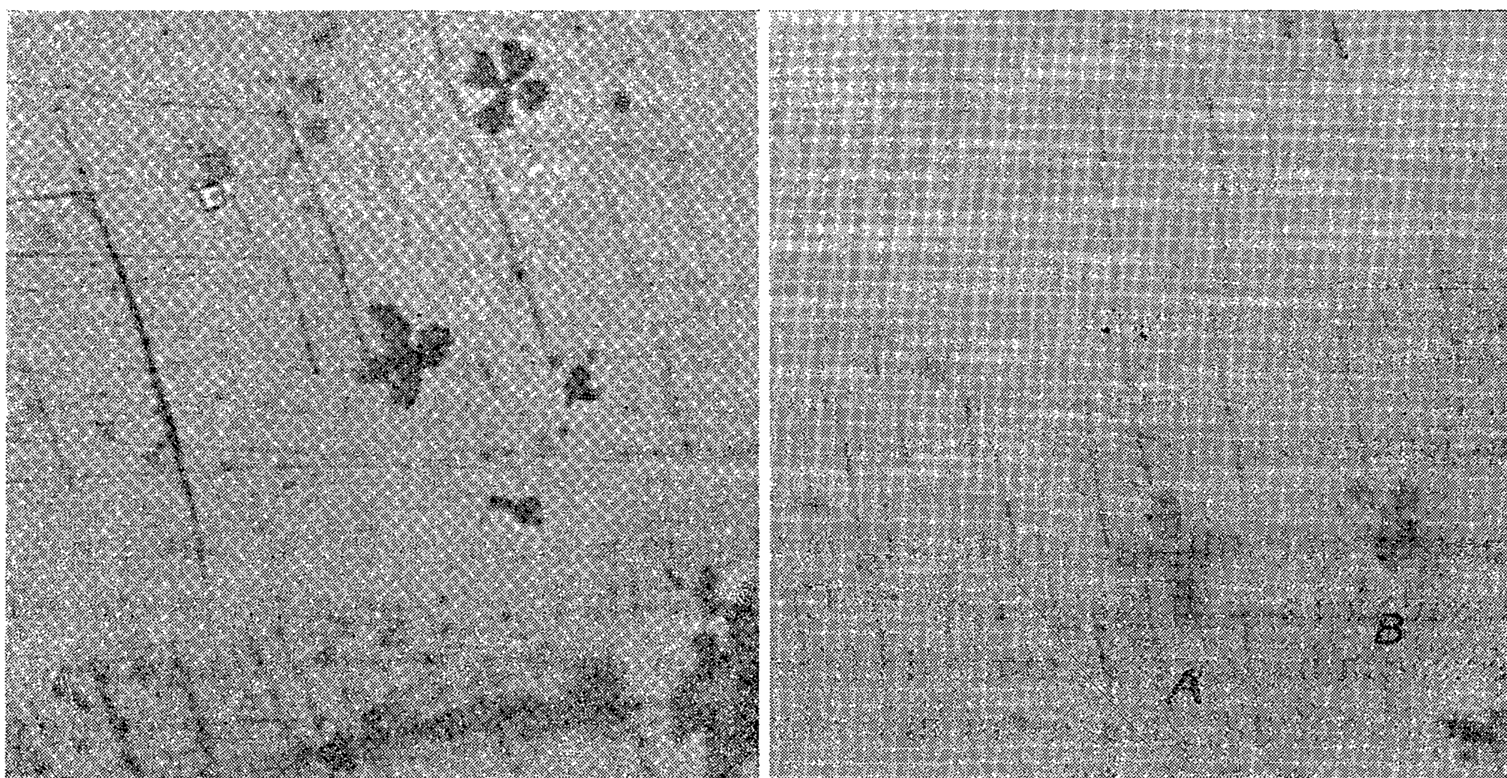


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 (× 1 000). — Clivage (100) marqué par les traces de clivages perpendiculaires à la surface et parallèles aux contours des petites figures de corrosion (en blanc). Précipités en croix.

Fig. 2 (× 1 000). — Précipités en croix et orientation des limites de leurs dendrites par rapport aux traces [100].

Sur la face de clivage ainsi cristallographiquement *marquée*, on observe deux dispositions en croix pour la très grande majorité des précipités : les croix continues ont une branche parallèle aux stries (A, *fig.* 2), les croix évidées (B, *fig.* 2) (ou portant au centre une trace détachée des branches) sont orientées à 45° des premières.

Les directions principales de croissance des germes de précipité γ sont donc les axes [100] et [111]. Très rares sont les croix continues à 45° des stries, qui indiqueraient une croissance selon les directions [110], nous n'en avons observé que deux sur plus de 300 rosettes.

Ainsi que l'on pouvait s'y attendre les limites des dendrites correspondent en général à cette direction dense [110], parfois à une orientation [100].

Ces résultats s'appliquent aussi bien à l'interprétation des étoiles observées de manière générale dans les laitons purs ou alliés qu'aux hexagones obtenus après un traitement particulier [(1) *fig.* 15]. Ici l'observation serait faite sur un plan (111), les limites [110] dessinent ses intersections avec les plans du cube et avec les troncatures (110) suivant les arêtes.

On peut donc, d'après les motifs que forme la phase γ, reconnaître l'orientation d'un grain quelconque de laiton β-γ à condition que la symétrie du plan d'observation soit suffisamment élevée.

Une description plus détaillée des résultats est en cours de préparation.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les modes de croissance de la cémentite des constituants de transformation isotherme observés dans un acier hypereutectoïde à 12 % Mn.* Note (*) de MM. **André Kohn**, **Jean Plateau** et **Gilles Pomey**, présentée par M. Albert Portevin.

Les auteurs ont étudié par examen au microscope optique et électronique, et par diffraction des rayons X, les produits de décomposition de l'austénite d'un acier hypereutectoïde à 12 % Mn. Ils ont mis en évidence la structure eutectoïde des plaquettes et des nodules formés, et montré la filiation entre la cémentite déposée aux joints des grains et celle de ces constituants.

Dans le cadre d'une étude sur la décomposition isotherme de l'austénite d'un acier à 12,4 % Mn et 1,28 % C (acier Hadfield), nous avons été amenés à préciser la nature et le mode de formation des divers constituants observés, en complétant les examens au microscope optique par l'emploi du microscope électronique et de la diffraction des rayons X.

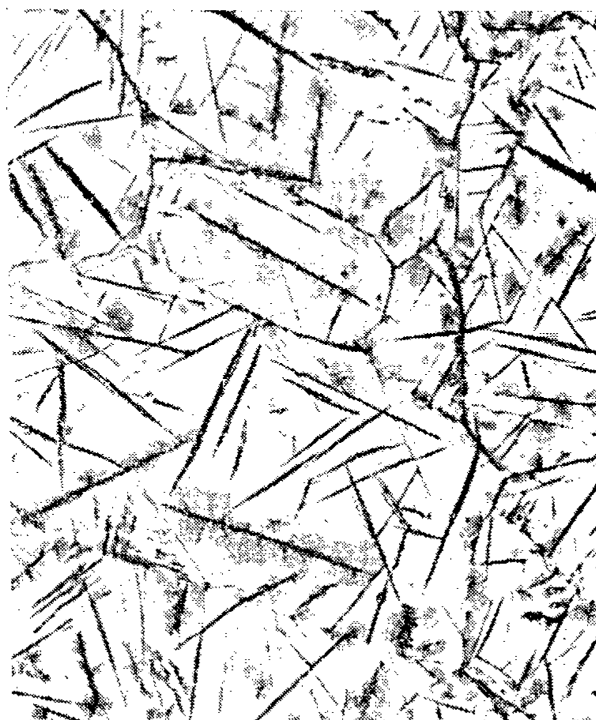


Fig. 1.

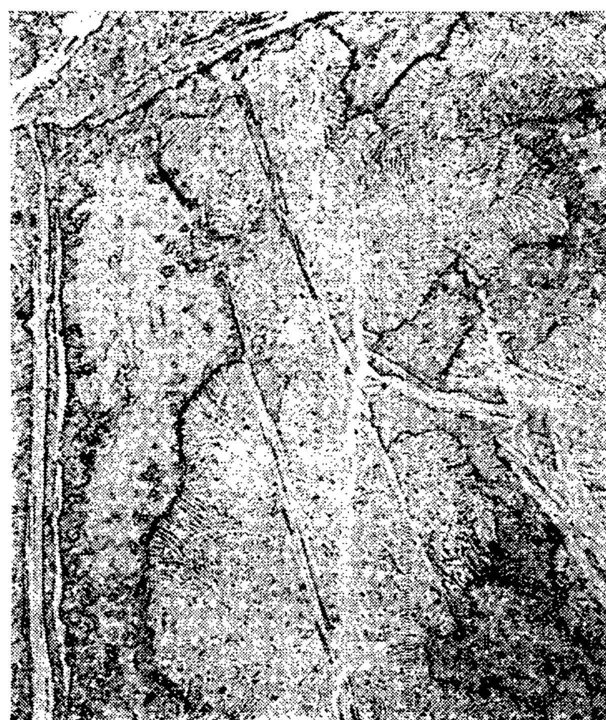


Fig. 2. $\vdash\!\dashv$ 1 μ

Fig. 1. — Micrographie optique × 400. Trempe isotherme 500°C, 8 h. Attaque au picrate de soude.
Fig. 2. — Trempe isotherme 500°C, 8 h. Plaquettes et nodules.

La cinétique de la transformation de l'austénite à une température donnée est pratiquement la même, que le métal ait été réchauffé à la suite d'une hypertrempe, ou refroidi directement à cette température depuis la température

(*) Séance du 4 janvier 1956.

d'austénitisation (1050° C). Par maintien isotherme à une température comprise entre 450 et 650°, la décomposition de l'austénite donne successivement naissance aux constituants suivants : film de carbure aux joints des grains,



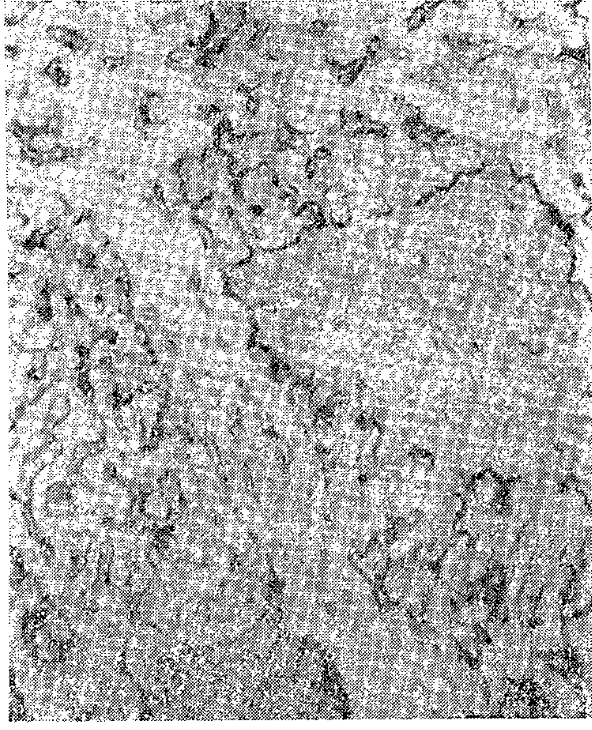


Fig. 3. ⊢⊣ 1 μ. Fig. 4. ⊢——⊣ 1 μ.

Fig. 3. — Trempe isotherme 450° C, 28 h. Joint triple, plaquettes et nodules.
Fig. 4. — Trempe isotherme 500° C, 8 h. Plaquettes et nodules.



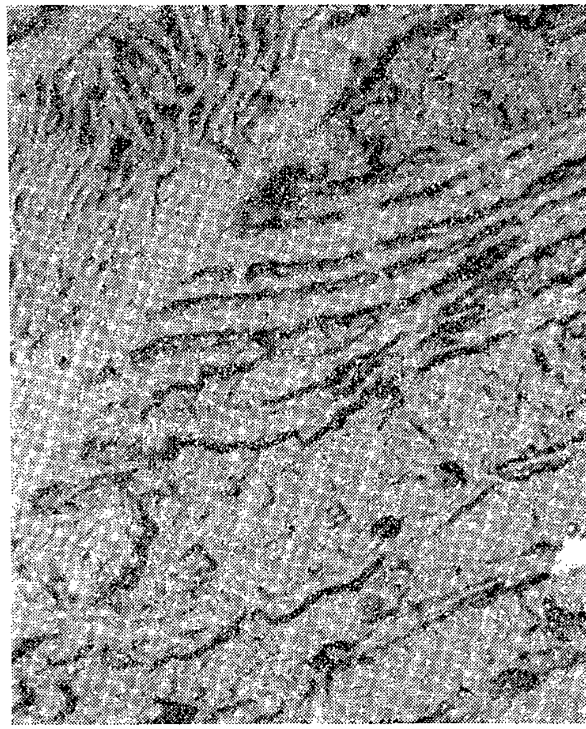


Fig. 5. ⊢——⊣ 1 μ. Fig. 6. ⊢——⊣ 1 μ.

Fig. 5. — Trempe isotherme 500° C, 8 h. Plaquettes.
Fig. 6. — Trempe isotherme 500° C, 8 h. Joint, plaquettes et nodules.

plaquettes dont la plupart prennent naissance à partir de ces joints et nodules rappelant ceux observés par A. Portevin [1]; ces nodules croissent autour des joints de grains et des plaquettes (*fig.* 1, 2 et 3).

---

[1] *Comptes rendus*, 165, 1917, p. 62.

La diffraction des Rayons X indique la présence de cémentite dans les premiers stades de la transformation de l'austénite, puis de cémentite et de ferrite lorsque les plaquettes se sont développées; l'absence de ferromagnétisme de cette cémentite à température ambiante et les valeurs, d'ailleurs imprécises, de la maille, indiquent qu'elle contient des quantités importantes de Mn. L'examen au microscope électronique montre que les plaquettes sont formées de lamelles parallèles juxtaposées (*fig.* 4 et 5) et qu'il y a continuité entre la cémentite des joints et celle des plaquettes (*fig.* 3 et 6).

L'étude aux rayons X des échantillons contenant des nodules formés à diverses températures montre que ceux-ci sont composés de ferrite et de cémentite. Mais alors que la structure lamellaire du constituant nodulaire est résolue au microscope optique seulement dans les échantillons qui ont subi un maintien isotherme à 600 ou 650°, l'examen au microscope électronique la met également en évidence dans le constituant formé à plus basse température (*fig.* 2 et 3). Il révèle également que les lamelles de cémentite des nodules prennent naissance à partir de la cémentite des joints ou des plaquettes, et en continuité avec elle (*fig.* 4).

En examinant les plaquettes de cémentite à des stades successifs de leur croissance, on observe qu'elles se développent non seulement en longueur, mais également par épaississement avec formation de couches alternées. Les nodules au contraire s'étendent seulement par allongement des plaquettes de cémentite et de ferrite, suivant le mode de croissance habituel des structures perlitiques (*fig.* 2 et 3).

L'étude de cet acier montre donc, qu'à une même température de maintien, l'austénite peut donner naissance à des structures lamellaires qui croissent suivant deux modes différents; ceux-ci correspondent aux deux types de précipitations couplées dont O. Krisement a fait l'étude théorique ([2]).

Les aspects observés sur cet acier Hadfield ne constituent pas un cas unique, car on en observe de semblables, au moins au microscope optique, sur d'autres aciers hypereutectoïdes de composition très différente.

MÉTALLURGIE. — *Mécanisme thermique interne du haut fourneau.*
Note de M. **Jean Givaudon**, présentée par M. René Perrin.

En étudiant les caractéristiques de marche de six hauts fourneaux, on a trouvé une relation simple entre les quantités de chaleur mises en jeu dans les diverses zones de travail d'un haut fourneau.

On sait que dans un haut fourneau, la chaleur dégagée par l'oxygénation du coke aux tuyères se répartit entre la chaleur absorbée par le

([2]) *Archiv Eisenh.*, 26, n° 1, 1955, p. 55.

réchauffage et la préparation de la charge introduite au gueulard d'une part, et la chaleur absorbée par l'élaboration proprement dite de la fonte et du laitier, d'autre part. Les opérations de préparation de la charge s'effectuent dans la partie supérieure du fourneau, qui sera désignée ici par le mot de « cuve », tandis que les réactions d'élaboration se passent dans la zone inférieure désignée par l'expression « ouvrage et creuset ».

En étudiant les caractéristiques de marche de six hauts fourneaux, soufflés au vent naturel à 21 % d'oxygène (un élaborant du ferromanganèse et cinq de la fonte Thomas à partir de minette, sans additions de ferraille, marche en allure normale) puis en considérant dans le haut fourneau la zone de préparation de la charge, celle d'élaboration des produits et enfin celle d'oxygénation du carbone, on a pu répartir entre elles les principales réactions chimiques et phénomènes thermiques essentiels dont l'appareil est le siège et établir la relation qui régit les échanges de chaleur entre la zone d'oxygénation du coke et celle d'élaboration des produits. La transmission de la chaleur à la zone de préparation de la charge en est déduite par différence.

Les zones de travail ainsi définies sont délimitées comme suit, en les considérant de haut en bas du fourneau :

1. *La zone de préparation de la charge*, correspondant à la cuve, où la charge se réchauffe progressivement et où s'effectuent jusqu'à 900° C les réactions préparatoires à l'élaboration, notamment la déshydratation du minerai et la décomposition des carbonates, la température de 900° C marquant sensiblement la fin de la décomposition de la calcite dans les conditions du traitement du fourneau. Cette zone absorbe une quantité de chaleur Q_1, y compris les pertes thermiques de la cuve et la chaleur sensible des gaz de gueulard.

2. *La zone d'élaboration de la fonte et du laitier*, correspondant à la partie « ouvrage et creuset », dans laquelle se continue l'échauffement de la matière solide (minerai et coke) puis se produisent la fusion de la charge, l'élaboration de la fonte et du laitier, ainsi que l'obtention finale de la fonte et du laitier. Cette zone absorbe une quantité de chaleur Q_2, pertes thermiques comprises.

Cette zone est située sous la précédente. En outre, elle entoure complètement la zone d'oxygénation du coke. Une difficulté a été d'estimer la température à laquelle le coke quitte l'ouvrage pour passer dans la zone d'oxygénation. En l'absence de données expérimentales, la température de 1200° C a été retenue comme étant vraisemblable. Les calculs effectués en choisissant d'autres températures entre 900 et 1400° C ont montré que ce choix était indifférent : les thermies ajoutées ou retranchées sur un poste du bilan thermique se retrouvent sur un autre et la répartition

de la chaleur entre les zones suit la même règle, quelle que soit la température adoptée pour le calcul entre ces deux limites.

3. *La zone d'oxygénation du carbone* au nez des tuyères, zone qui délivre une quantité de chaleur Q dont une partie est transmise à la zone « ouvrage et creuset », le complément passant dans la cuve. On peut calculer la valeur de Q connaissant la température du vent, son titre en oxygène et son humidité, en la rapportant soit à un volume donné de vent soit à un poids de coke déterminé. Le niveau thermique de cette quantité de chaleur peut être repéré par la température de flamme θ du coke gazéifié par le vent comburant, sachant d'une part que les termes ultimes de l'oxygénation sont l'oxyde de carbone et un peu d'hydrogène et admettant, d'autre part, comme il vient d'être dit, que le coke est à la température de 1200° C lorsqu'il pénètre dans la zone d'oxygénation.

Les zones de travail d'un haut fourneau étant ainsi définies, on a pu mettre en évidence un coefficient ρ qui définit le lien thermique existant entre Q, Q_1, Q_2

$$Q = Q_1 + Q_2$$

et

$$\rho = \frac{Q_2 \text{ (chaleur absorbée dans la zone d'élaboration)}}{Q \text{ (chaleur totale dégagée dans la zone d'oxygénation)}}.$$

Si l'on considère, en effet, le tableau ci-après dans lequel sont rangées les valeurs de ρ et de θ pour chacune des six marches étudiées,

Repère du haut fourneau.	Nature du produit élaboré.	$\rho = \frac{Q_2}{Q}$.	Température de flamme du coke (θ° C.)
A.............	Fonte Thomas	0,32	1 824
B.............	» »	0,34	1 833
C.............	» »	0,35	1 862
D.............	» »	0,36	1 930
E.............	» »	0,38	1 938
F.............	Ferromanganèse	0,40	2 009

on voit que les valeurs de ρ et de θ varient parallèlement. En reportant sur un graphique les couples des valeurs de ρ et de θ, on constate que les points se groupent autour d'une droite dont le prolongement passe par le point $\theta = 900°\text{C}$, $\rho = 0$.

On en déduit qu'un lien thermique, existe entre les diverses zones d'un haut fourneau et qu'il peut être exprimé par la relation simple

$$(1) \qquad \rho = 0,36 \frac{\theta - 900}{1\,000}.$$

En dehors des conséquences pratiques importantes que peut entraîner pour la marche des fourneaux la connaissance du coefficient ρ et la possi-

bilité d'agir sur ce facteur, le fait que ρ soit lié linéairement à $(\theta - 900)$ dans la relation (1) confirme le point généralement admis que la température de 900° C correspond à la fin de la zone de préparation de la charge. Ce fait appelle aussi l'hypothèse que la transmission de la chaleur dans un fourneau s'effectue principalement par convection et conduction et non par rayonnement, car ρ est fonction de $(\theta - 900)$ et non de $(\theta - 900)$.

Remarque. — L'étude précédente a été faite dans des conditions de marche bien précises. Si celles-ci étaient modifiées, notamment en ce qui concerne le profil des fourneaux, l'allure, ou encore la perméabilité ou la conductibilité du lit de fusion, il est probable que la valeur du coefficient reliant ρ à $(\theta - 900)$ s'en trouverait modifiée, mais non la forme de la relation elle-même.

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation du thulium par le procédé d'échanges d'ions sur colonnes en série.* Note de M. **Jean Loriers**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le thulium est très recherché depuis quelques années, en raison de l'utilisation de son isotope artificiel Tm_{170} comme source émettrice de rayons γ pour la radiographie industrielle et médicale (1). Mais sa production en quantité suffisante pose un problème difficile, car c'est un élément très peu abondant : ainsi, dans les terres yttriques provenant de la monazite dont nous disposons au Laboratoire des Terres rares du Centre National de la Recherche Scientifique, sa proportion est inférieure à 0,03 %.

Les méthodes classiques de précipitation fractionnée, soit par l'ammoniac gazeux (2), soit par l'acide oxalique en présence d'un complexant (3), donnent rapidement, par une division en quelques fractions, un produit enrichi en terres yttriques de P. M. élevé, contenant 0,1 à 0,2 % de thulium. Mais pour continuer la concentration, il est préférable d'utiliser la technique des échanges d'ions qui est beaucoup plus efficace. Dans ce cas, le procédé de localisation sur colonnes en série mis au point dans notre laboratoire (4) et publié ensuite également par Spedding et Powell (5) semble tout particulièrement indiqué, car il évite la manipulation de grands volumes de

(1) R. West, *Nucleonics*, **11**, n° 2, 1953, p. 20-23; S. Untermyer, F. H. Spedding, A. H. Daane et J. E. Powell; R. Hasterlick, *ibid.*, **12**, n° 5, 1954, p. 35; R. Halmshaw, *J. Appl. Phys.*, **6**, 1955, p. 8.

(2) F. Trombe, *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 531.

(3) G. Beck, *Mikrochem. Acta*, **33**, 1948, p. 344.

(4) F. Trombe et J. Loriers, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1670; Brevet Français n° **1.080.597** (31 mars 1953).

(5) *Chem. Eng. Symp. Series*, **50**, n° **14**, 1954, p. 7-15.

solutions diluées aux stades intermédiaires de la séparation. Rappelons que ce procédé consiste à séparer les terres rares en les entraînant par un éluant convenable dans une suite de colonnes de résine reliées en série, dans lesquelles elles se répartissent suivant l'ordre de leurs vitesses d'élution. Chaque colonne est ensuite traitée séparément pour parfaire la purification des éléments qu'elle contient.

Actuellement, les installations du laboratoire permettent de traiter plus de 1000 g de produit à la fois, sur des batteries de grandes colonnes de 1,50 m de haut et 11 cm de diamètre, fonctionnant en série. Le deuxième stade de la purification peut s'effectuer directement après la première localisation, en mettant chacune de ces grosses colonnes en série avec une batterie de colonnes plus petites.

En pratique, la concentration du thulium à partir du mélange provenant de la précipitation fractionnée s'effectue en deux étapes :

a. Une première séparation rapide est réalisée sur la batterie de colonnes par une solution éluante à 0,5 ou 1 % d'acide éthylène-diamino-tétracétique. Le thulium, accompagnant les éléments voisins (Er et Yb) se retrouve, à la fin de la répartition, dans une des colonnes de tête du fractionnement. L'extraction des terres rares de cette colonne permet d'isoler un mélange à base d'erbium (facilement reconnaissable à la couleur rose de ses sels) et contenant 2 à 3 % de thulium.

b. Les produits homologues provenant de séparations identiques sont regroupés, et soumis à une deuxième séparation sur colonnes en série. On utilise cette fois comme éluant une solution d'acide citrique, qui donne une élution plus lente, mais permet d'obtenir des concentrés contenant 80 à 90 % de thulium.

Le tableau joint donne à titre d'exemple l'allure de la répartition des terres rares (composants principaux et poids d'oxydes) obtenue aux deux stades de la purification sur une petite installation de huit colonnes de 50 cm de hauteur et 4 cm de diamètre. Dans la première opération, on a traité (sur sept colonnes) 80 g d'oxydes contenant 0,20 à 0,25 % de Tm, par une solution à 0,5 % d'acide éthylène-diamino-tétracétique amenée à pH 4,5 par l'ammoniaque. L'étalement des terres rares jusqu'à la 7e colonne a été obtenu au bout de 35 l d'éluant. C'est la 6e colonne qui contenait le mélange intéressant pour l'extraction du thulium. Dans la deuxième opération, on a traité 50 g de mélange à 3 % environ de Tm, par une solution citrique à 5 % et pH 2,7. Il a fallu 85 l d'éluant pour que les terres rares atteignent la sortie de la 8e colonne. Le thulium se trouvait alors localisé dans la 6e colonne, d'où l'on a extrait environ 2 g d'oxyde à 80 %.

Ce concentré a été soumis à une purification finale par échanges d'ions sur colonne unique, en effectuant l'élution à chaud (90°) par une solution citrique à 5 % et pH 3,2, en présence de sodium qui, dans ce cas, joue le

rôle d'élément séparateur entre Tm et Er. L'oxyde de thulium obtenu finalement a une pureté de 99,5 %.

N° de la colonne.	Opération *a*.		Opération *b*.	
1	–	0,0	Y	2,7
2	T. C. + Sm	0,8	Y–Dy	3,6
3	Gd–Tb–Y	5,2	Dy	6,5
4	Y	18,2	Dy–Ho–Er	9,8
5	Y–Dy	20,5	Er	11,5
6	Er–(Tm)–Yb	23,1	Er–Tm–Yb	6,3
7	Yb–(Lu)	11,4	Yb	7,5
8	–	–	Yb–Lu	2,1

En résumé, nous avons montré qu'à partir de mélanges naturels ne contenant pas plus de 0,02 à 0,03 % de thulium, il était possible, par application du procédé de séparation par échanges d'ions sur colonnes en série, d'obtenir un oxyde dont la pureté peut atteindre 99,5 %, et cela en un petit nombre d'opérations.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des iodures métalliques par action de l'iodure d'aluminium fondu sur les oxydes. Pentaiodure de tantale et triiodure de niobium.* Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les procédés d'ioduration employés pour l'obtention des iodures métalliques sont le plus souvent, l'action de l'iode ou de l'acide iodhydrique sur un métal ou sur des composés binaires, ou une double décomposition entre un iodure et un sel. Il est parfois nécessaire d'opérer sous pression ou en présence d'un gaz inerte. Cependant, certains métaux sont assez résistants à l'égard des réactifs usuels, ce qui est le cas du niobium et du tantale qui feront particulièrement l'objet de cette Note.

Rose [1] et H. Moissan [2] ont signalé que l'iode ne réagit pas sur le tantale à 600° et le pentaiodure de tantale a été découvert par Van Haagen [3] en distillant plusieurs fois le pentabromure dans un courant d'acide iodhydrique. De même, à partir du pentabromure de niobium, Barr [4] a signalé la formation d'un iodure de niobium. On obtient ainsi des iodures impurs qui contiennent des bromures dont il est difficile de les débarrasser. Plus récemment, des auteurs [5], [6] ont chauffé directement ou par induction

(1) *Pogg. Ann.*, **99**, 1856, p. 65 et 575.
(2) *Comptes rendus*, **134**, 1902, p. 211.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **32**, 1910, p. 729.
(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, **30**, 1908, p. 1668.
(5) F. Körösy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1939, p. 838.
(6) M. A. Kenneth et F. Fairbrother, *J. Chem. Soc.* (*Lond.*), 1949, p. 2472.

des fils ou des plaques minces de ces deux métaux dans de la vapeur d'iode sous pression à haute température (de 800 à 1500°).

L'examen des chaleurs de formation des oxydes nous a conduit à étudier l'action directe de l'iodure d'aluminium sur quelques oxydes et en particulier sur les pentoxydes de tantale et de niobium. Le procédé mis au point consiste à chauffer à plus de 191° un tube de verre Pyrex scellé sous vide contenant un mélange d'oxyde et d'iodure d'aluminium en quantités calculées pour que ce dernier entre intégralement en réaction.

Pentaiodure de tantale. — Après avoir chauffé pendant 24 h à la température de 230-235°, le contenu du tube est noir et présente, de place en place, de très beaux cristaux. On peut alors séparer les composés qui ont pris naissance, par sublimation. Dès 350°, il se dépose, sur les parties froides du tube des traces d'iode et des aiguilles à reflets bronzés ayant plusieurs millimètres de long. En opérant à 520°, on peut en quelques heures, sublimer entièrement ce même composé, alors qu'il ne reste au fond du tube qu'une poudre blanche constituée par de l'alumine Al_2O_3 sensiblement pure. L'analyse du pentaiodure de tantale obtenu a donné les résultats suivants : Ta %, 22,27; 22,21; I %, 77,77 (calculé pour I_5Ta : Ta %, 22,18; I %, 77,82).

Triiodure de niobium. — Plusieurs mélanges de pentoxyde de niobium et d'iodure d'aluminium ont été soumis à 230 ou 280 ou 300° pendant 24 ou 48 h. Dans tous les cas, le contenu du tube devient noir et contient des cristaux hexagonaux noirs mordorés. La séparation par sublimation fractionnée a permis d'isoler tout d'abord de l'iode en excès, puis des cristaux hexagonaux de couleur rouge rubis que l'analyse permet de considérer comme étant de l'oxyiodure de niobium, I_3ONb : Trouvé Nb %, 18,91; I %, 77,82 (calculé pour I_3ONb, Nb %, 18,97; I % 77,75). Enfin, des cristaux noirs hexagonaux, moins volatils, constitués par du triodure de niobium. Composition : Trouvé, Nb %, 20,02; I %, 79,26-79,89 (calculé pour I_3Nb. Nb %, 19,61; I %, 80,39). Il est à noter, d'une part que l'oxyiodure formé dans cette réaction est de l'ordre de 1 % par rapport au triiodure obtenu, d'autre part qu'une pesée minutieuse de l'iode séparé par sublimation permet de supposer que tout se passe comme s'il y avait d'abord formation de pentaiodure de niobium qui serait ensuite dissocié en iode et triiodure,

L'application de ce procédé à d'autres oxydes métalliques nous a permis de préparer divers iodures, souvent avec un rendement quantitatif, parmi lesquels les iodures de cobalt, de nickel et de glucinium, le tétraiodure de titane, le tétraiodure d'uranium, le tétraiodure de zirconium, dont nous donnons les analyses ci-après :

Signalons enfin que des essais préliminaires conduisent à une préparation facile des iodures de thorium, de vanadium et des métaux des terres rares.

	Trouvé %.		Calculé %.	
	Iode.	Métal.	Iode.	Métal.
I_2Co	81,21-80,57	18,71	81,16	18,84
I_2Ni	80,86	18,60	81,22	18,78
I_2Gl	96,20	3,49-3,49	96,57	3,43
I_4Ti	91,58-91,27	8,69	91,38	8,62
I_4U	67,76	31,86-31,84	68,08	31,92
I_4Zr	84,43	15,10	84,77	15,23

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nature de l'oxyphloridzoside-1, glucoside-5 du tétrahydroxy-1,3,4,5 benzène*. Note de M. **Joseph Neumann**, Mlle **Geneviève Lehongre** et M. **Jean Lavollay**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons montré que le phloridzoside est oxydé, à l'abri de l'air en milieu alcalin, par l'eau oxygénée en une substance réductrice incolore, l'oxyphloridzoside-1, dont l'oxydation à l'air en une substance rouge, l'oxyphloridzoside-2, s'accompagne de la formation d'eau oxygénée (1), (2).

La présente Note concerne la nature de l'oxyphloridzoside-1.

Une préparation de ce corps est obtenue en oxydant à l'abri de l'air dans le tampon boraté pH 9,1, du phloridzoside dissous dans la soude par de l'eau oxygénée (volume total 25 cm^3; concentrations du phloridzoside et de la soude : 0,127 M; et de l'H_2O_2 : 0,138 M). Après une heure le rendement en oxyphloridzoside-1 est de 80 % [0,1 M en 2,6-dichlorophénol-indophénol réduit (3)]. On neutralise par de l'acide chlorhydrique et acidifie à pH voisin de 1, puis on épuise à l'éther. L'évaporation des fractions éthérées déshydratées fournit des cristaux légèrement jaunes (A) (443 mg). Leur recristallisation dans l'eau donne des cristaux incolores d'acide phlorétique (+).

Le rendement en acide phlorétique est égal à 83 % du rendement théorique. Comme il est dit plus haut, le rendement en oxyphloridzoside-1 est également voisin de 80 %. Il était donc probable que l'eau oxygénée réalise la coupure

(1) J. Neumann, G. Lehongre et J. Lavollay, *Comptes rendus.*, 238, 1954, p. 1542.

(2) J. Neumann, G. Lehongre et J. Lavollay, *Comptes rendus.*, 241, 1955, p. 296.

(3) J. Neumann, G. Lehongre et J. Lavollay, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 869.

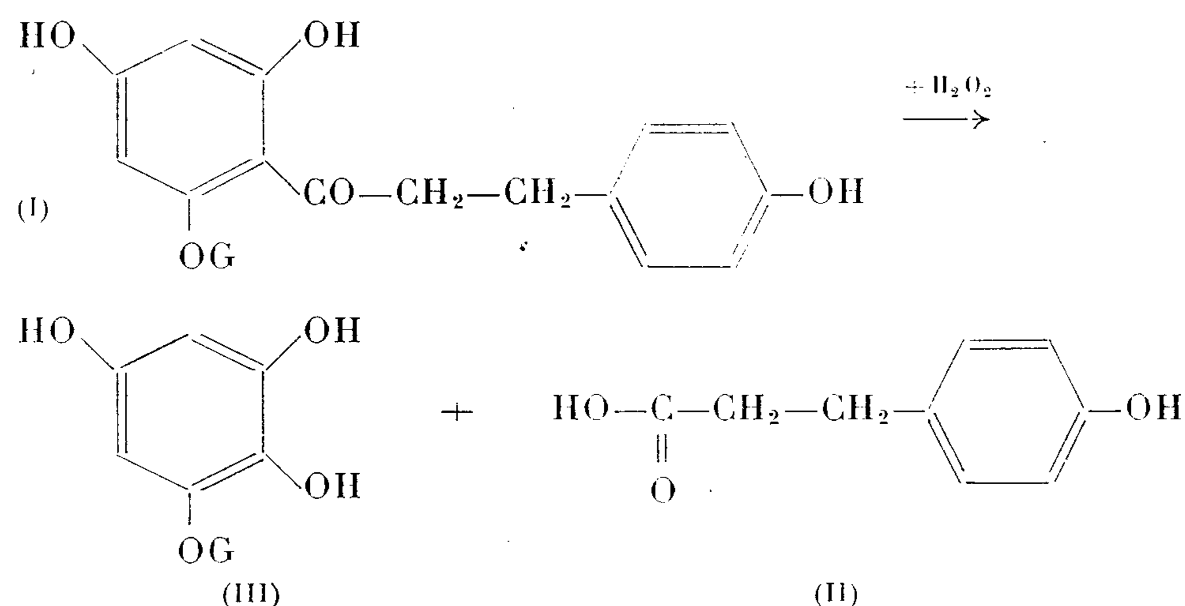
(+) Ce produit est identique à l'acide préparé par hydrolyse barytique du phloridzoside (4) ou par synthèse à partir de l'acide cinnamique. [P. F. = 128°C — bloc Maquenne —; pas de dépression par mélanges, Rf égaux (0,65) dans la chromatographie ascendante sur papier alcalin (5), solvant : butanol saturé d'eau bicarbonatée.]

(4) M. Cremer et R. W. Seuffert., *Berichte.*, 45, 1912, p. 2565.

(5) J. A. Durant, *Nature*, 169, 1952, p. 1062.

(6) *Amer. Chem. J.*, 42, 1909, p. 477.

oxydante du phloridzoside (I) suivant la réaction de H. D. Dakin ([6]), en donnant l'acide phlorétique (II) et le corps (III) :



L'oxyphloridzoside-1 serait ainsi le glucoside-5 du tétrahydroxy-1,3,4,5-benzène (III), substance dont la nature hydroxy-hydroquinonique s'accorde avec des propriétés fortement réductrices.

Après séparation de l'acide phlorétique, la préparation est amenée à sec sous vide. L'extraction du résidu par l'alcool absolu permet de séparer la fraction organique (B), qui est soluble dans l'eau, l'alcool; très peu soluble dans l'acétone; insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole. Ses solutions aqueuses réduisent le nitrate d'argent acétique à froid (lentement), le 2,6-dichlorophénol-indophénol (instantanément); elles ne réduisent pas la liqueur cupro-alcaline à froid. Agitées à l'air, elles se colorent en rouge. Elles donnent des réactions colorées : *rose* avec le chlorure ferrique, *brune* avec l'acétate d'uranyle et *brune-orangée* avec le molybdate d'ammonium. Le produit étant très oxydable, n'a pu être purifié.

Acétylé dans la pyridine, il fournit un dérivé qui, recristallisé dans l'acétate d'éthyle, donne des aiguilles incolores fondant à 161° C (bloc Maquenne).

La fraction (B) brute a été hydrolysée par de l'acide sulfurique à 10 %, et le liquide extrait à l'éther. Dans la phase aqueuse décolorée par le charbon, le *glucose* a été facilement caractérisé par son osazone.

L'évaporation de la phase éthérée abandonne une substance cristalline soluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, l'acétone; insoluble dans le chloroforme, le benzène et l'éther de pétrole. Ses solutions aqueuses réduisent instantanément à froid le nitrate d'argent acétique, le 2,6-dichlorophénol-indophénol et la liqueur cupro-alcaline. Elles donnent des réactions colorées : *rose fugace* avec le chlorure ferrique, *brune* avec l'acétate d'uranyle et *brune-orangée* avec le molybdate d'ammonium. En présence de potasse concentrée elles donnent une coloration *verte*, virant au *violet bleu* par dilution avec l'eau, caractéristique du tétrahydroxy-1,3,4,5-benzène ([7]).

([7]) K. ŒTTINGER, *Monatshefte f. Chemie*, **16**, 1895, p. 248.

Ce corps peut être obtenu par la réaction de Dakin ([6]) sur la phloracétophénone ([8]) (eau oxygénée à l'abri de l'air en milieu alcalin) ([9]); il présente le même ensemble de propriétés chimiques.

L'identité des tétrahydroxybenzènes obtenus par hydrolyse de l'oxyphloridzoside-1 et par oxydation de la phloracétophénone a été en outre confirmée par chromatographie de partage ascendante sur papier, la position des taches était révélée par une solution hydroalcoolique de potasse qui développe une coloration *violette* caractéristique. Les Rf sont de 0,48 avec solvant : butanol, acide acétique, eau (volumes, 3 : 1 : 1) et de 0,44 avec solvant : butanol saturé d'eau bicarbonatée (papier imprégné d'un tampon alcalin) ([5]).

L'oxyphloridzoside-1 doit donc être identifié au glucoside-5 du tétrahydroxy-1,3,4,5-benzène, corps non encore décrit.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure de la forme triclinique du paradichlorobenzène.* Note de (*) MM. **Jacques Housty** et **José Clastre**, présentée par M. Charles Mauguin.

Le *p*-dichlorobenzène se présente normalement sous la forme monoclinique, mais devient triclinique au-dessus de 32° C. S. Bezzi, U. Croatto et E. Bua ont publié la structure de la variété monoclinique ([1]). G. A. Jeffrey et W. J. Mc Veagh ont mesuré récemment la maille de la variété triclinique ([2]). Nous avons étudié la structure de cette variété. La maille triclinique dérive directement de la maille monoclinique.

Monoclinique.		*Triclinique* (*).	
$a = 14,80$ Å	$\alpha = 90°$	$a = 7,33$ Å	$\alpha = 93°10'$
$b = 5,78$	$\beta = 113°$	$b = 5,95$	$\beta = 113°35'$
$c = 3,99$	$\gamma = 90°$	$c = 3,98$	$\gamma = 93°30'$
$Z = 2$	$C_{2h}^5 - P\,2_1/a$	$Z = 1$	C_1

(*) Jeffrey et Mc Veagh ont publié une maille différente, mais équivalente à la nôtre. Celle-ci présente l'avantage de se comparer aisément à celle de la variété monoclinique.

([8]) Préparée suivant *Synthèses Organiques*, vol. II, 1949, p. 522; Masson, édit., Paris.

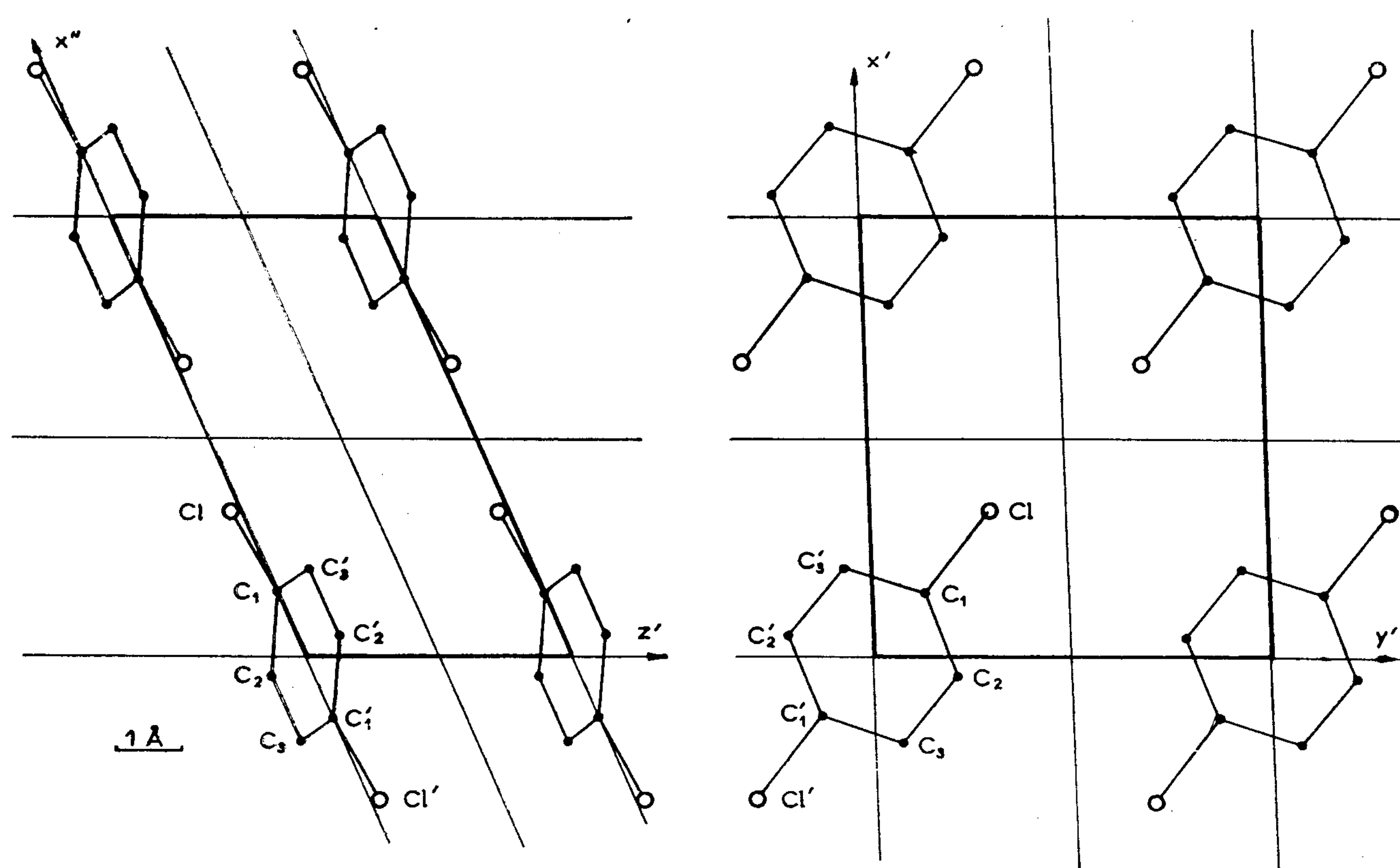
([9]) Le tétrahydroxybenzène est extrait par l'éther après acidification. L'éther et l'acide acétique provenant de la réaction sont chassés par un courant de CO_2.

(*) Séance du 4 janvier 1956.

([1]) *Acta Crystal.*, 5, 1952, p. 825.

([2]) *J. Chem. Phys.*, **23**, 1955, p. 1165.

Au moyen du rétigraphe (³), nous avons exploré tout l'espace réciproque accessible au rayonnement K_α du molybdène. Nous en avons déduit les intensités, par comparaison avec une échelle d'intensité spécialement étalonnée (⁴). L'application de la méthode des superpositions (⁵) a permis de déterminer directement les positions des atomes de chlore et de carbone, à partir de la fonction de Patterson.



Schémas de la structure du *p*-dichlorobenzène : projection parallèle à [010] (*à gauche*). projection parallèle à [001] (*à droite*).

La structure a été affinée en utilisant la méthode des fonctions différences de W. Cochran (⁶). Les synthèses de Fourier ont été obtenues au moyen du photosommateur de G. von Eller (⁷).

La valeur actuelle du coefficient de reliabilité $R = \Sigma|F_0 - F_c|/\Sigma|F_0|$ est de 0,08 pour la projection parallèle à z, et de 0,14 pour la projection parallèle à y; les travaux en cours permettront de déterminer la valeur de l'agitation thermique, qui est particulièrement forte et anisotrope pour les extrémités de la molécule (atomes de chlore).

(³) R. GAY et J. CLASTRE, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 53.
(⁴) R. GAY et J. CLASTRE, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 17.
(⁵) J. CLASTRE et R. GAY, *Bull. Soc. Fr. Minér. cristal.*, 73, 1950, p. 202.
(⁶) *Acta Crystal.*, 4, 1951, p. 81.
(⁷) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2333.

Coordonnées atomiques :

	Cl.	C_1.	C_2.	C_3.
$\frac{x}{a}$	0,331	0.141	0,953	0.800
$\frac{y}{b}$	0,304	0,133	0.213	0,070
$\frac{z}{c}$	0,964	0,0	0.840	0.840

Distances interatomiques principales :

$C_1 - C_2 = 1,39$ Å,
$C_2 - C_3 = 1,37$ »,
$C_1 - C'_3 = 1,40$ »,
$Cl - C_1 = 1,73$ »,
$Cl - Cl' = 3,17$ », de deux molécules voisines.

Angles de liaison :

$\widehat{C'_3 C_1 C_2} = 131^\circ 0'$, $\widehat{Cl C_1 C_2} = 114^\circ 25'$,
$\widehat{C_1 C_2 C_3} = 114^\circ 35'$, $\widehat{Cl C_1 C'_3} = 114^\circ 25'$,
$\widehat{C_1 C'_3 C'_2} = 114^\circ 25'$, $\widehat{Cl C_1 C'_1} = 174^\circ 45'$.

La molécule de *p*-dichlorobenzène possède un plan de symétrie ($Cl-C_1--C'_1-Cl'$). La liaison C_1-Cl fait un angle de $5^\circ 15'$ avec la direction $C_1--C'_1$. Cette déformation de la molécule semble avoir été entrevue par Bezzi, Croatto et Bua (1) dans la variété monoclinique.

GÉOLOGIE. — *Conditions de sédimentation des calcaires et marnes du Bartonien aux environs du Mans (Sarthe).* Note de Mlle **Suzanne Durand**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La faune de ces dépôts a évolué dans un bassin littoral, progressivement dessalé ; les conditions écologiques expliquent la présence d'une seule espèce de Foraminifères dont les individus ont pullulé.

Les lambeaux de calcaires, marnes et meulières à Mollusques d'eau douce et oogones de Chara, qui subsistent dans la Sarthe et le Maine-et-Loire, ont conduit G. F. Dollfus (1) à l'hypothèse de l'existence d'une série de petits lacs, ou d'un grand lac long de 140 km entre Fyé et Saumur, individualisé pendant l'Éocène supérieur à l'Ouest du Bassin de Paris. O. Couffon conserve le tracé de ce lac (2) dont la superficie d'environ 7 200 km²

(1) *Bull. Soc. Géol. de Normandie*, **4**, 1880, p. 584-605, une carte.
(2) *Bull. Soc. Études Scient. Angers*, 1908, p. 9-28.

représente sept fois l'étendue de la Mer Morte, et il date du Marinésien (3) les sédiments qui s'y sont accumulés.

En 1930, l'étude au microscope des calcaires et meulières de cette formation (e^2c de la feuille de Nogent-le-Rotrou) provenant de la Forêt de Bonnétable (28 km Nord-Est du Mans) révéla la présence de très nombreux Foraminifères dans le ciment qui réunit et remplit les coquilles de Planorbes et Limnées, rares et groupées en « nids ». La découverte de cette microfaune d'origine marine (4) remettait en question les conditions du dépôt qui ne pouvait plus être considéré comme formé en eau douce, dans un bassin fermé.

M. Marie [(5), p. 452] indiquait que le seul examen de plaques minces, montrant des sections de loges bombées et finement perforées, avait induit en erreur et que les Foraminifères de Bonnétable pris pour des Globigérines, sont en réalité des *Discorbis*.

Cette rectification pose tout autrement le problème de l'origine des formations de Bonnétable; les Mollusques d'eau douce ne sont pas associés, comme on l'avait cru, à des Foraminifères pélagiques, mais à des formes littorales et benthiques.

En 1942, M. Dangeard (6) signalait à Prévelles, 2 km au Sud de la Forêt de Bonnétable, un gisement fossilifère bartonien, à faune d'eau douce, ou saumâtre, dont les marnes fournirent de nombreux Foraminifères attribués au genre *Globorotalia* Cushman.

Les calcaires et les marnes blanches, visibles dans les talus de la route de Torcé, près du village de l'Ossendière (1100 m Nord-Ouest du bourg de Prévelles) renferment de très nombreux Foraminifères, faciles à dégager des parties meubles et que Mme Le Calvez rapporte tous à la seule espèce : *Discorbis bractifera* dont elle a pris le type dans le Lutétien du Bassin de Paris [(7), p. 18, *fig.* 39-41, *pl.* III)].

Le très grand nombre d'individus d'une seule espèce exclut l'hypothèse d'un remaniement ou d'un lessivage de formations antérieures; il s'agit de formes benthiques qui ont vécu à l'endroit où on les retrouve fossilisées, dans une zone littorale qui a dû être par la suite séparée de la mer; ce milieu a permis la survivance, à côté des Mollusques d'eau douce ou saumâtre, d'une espèce de Foraminifères qui a supporté la dessalure et a proliféré abondamment, du fait de son isolement; les formes aberrantes, gênées

(3) *Ibid.*, 1907, p. 37-42.
(4) Y. Milon, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1435.
(5) H. Alimen, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, **17**, 1948, fasc. 7, 8, 9, p. 445-452.
(6) *C. R. des Coll. Bull. Serv. Carte*, **43**, n° **211**, p. 33-40.
(7) Le Calvez, *Révision des Foraminifères lutétiens du Bassin de Paris* (*Mém. Carte Géol.*, 1949).

dans leur développement, sont d'ailleurs fréquentes et le deviennent de plus en plus, de la base au sommet de l'affleurement.

Les Ostracodes assez abondants dans les marnes, ne se retrouvent pas dans une zone sableuse interstratifiée visible sur le côté Sud de la route; cette localisation est conforme à ce qu'on observe dans les peuplements actuels. Les Ostracodes appartiennent tous à une même espèce : *Cypris n. sp.* caractérisée par de nombreuses stries longitudinales très fines à la surface des valves minces et translucides. Le genre *Cypris* O. F. Muller 1776, d'origine continentale, compte un certain nombre d'espèces pouvant supporter une eau légèrement saumâtre; cette espèce paraît donc avoir subsisté dans des conditions qui, pour avoir permis le développement des Foraminifères, furent, au moins temporairement, assez défavorables aux Ostracodes.

Les Mollusques confirment l'idée d'un milieu plus ou moins saumâtre; plusieurs espèces se trouvent dans le calcaire marinésien de Saint-Aubin, près du Mans; d'autres sont nouvelles et sont à l'étude. Certaines des formes déterminées font penser qu'il s'agit plutôt de Bartonien inférieur que de Bartonien supérieur; mais le milieu a pu permettre la survivance d'espèces développées à des niveaux plus anciens, dans des conditions de vie différentes; c'est le cas pour le *Discorbis bractifera* Le Calvez.

L'examen des fossiles qui ont pu être dégagés d'une marne associée aux calcaires dans la Forêt de Bonnétable, a complété les indications fournies par l'étude des plaques minces : tous les nombreux Foraminifères sont des *Discorbis bractifera.* Cette marne contient beaucoup d'oogones de Characées du genre *Brachychara* défini par L. et N. Grambast ([8]) : *B. crassa* Dollfus et Fritel nov. comb., *B. lehmani* Brongn. nov. comb. et *B. cælata* Reid et Groves nov. comb. qui vient d'être découverte par M. Grambast dans le calcaire de Saint-Ouen (non encore publié).

Les formations étudiées ont dû se déposer dans des conditions qui rappellent celles régnant actuellement dans les étangs côtiers du Roussillon. Une zone littorale isolée de la mer s'est dessalée par apport d'eau douce : une seule espèce de Foraminifères a subsisté tandis qu'une espèce d'Ostracodes, quelques characées et de nombreux Mollusques s'accommodaient d'une eau saumâtre. Les caractères des grains de quartz montrent que la partie clastique du dépôt est un sédiment marin.

L'étude en cours de la région permettra sans doute de préciser où se trouvait la mer qui est à l'origine du peuplement en Foraminifères et de distinguer peut-être une zone franchement continentale, d'un territoire peu à peu soustrait aux influences marines.

([8]) *Rev. Gén. de Botanique*, **61**, 1954.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance comparée des plantules de* Cuscuta gronovii *Willd cultivées dans des tubes verticaux, obliques et horizontaux.* Note (*) de Mme **Josette Tronchet**, présentée par M. Raoul Combes.

Il est possible de ralentir et de diminuer la croissance des plantules de *Cuscuta gronovii* Willd en les obligeant à croître dans une position plus ou moins éloignée de la verticale.

Nous substituons la croissance forcée en tubes placés dans différentes positions à la croissance libre sur substrat humide horizontal que nous avons étudiée récemment ([1]), ([2]), ([3]). Dans tous les cas il n'y a aucun apport de substances nutritives. Dès les premiers stades de sa croissance, nous introduisons une plantule de *Cuscuta gronovii* Willd dans un tube de verre (5 mm de diamètre intérieur) ouvert aux deux bouts. Pour que la plantule soit, comme dans les conditions normales, en contact avec un substrat humide nous remplissons la base du tube de sable pur (sable de Fontainebleau lavé aux acides) imbibé ensuite d'eau distillée. Le niveau du sable doit atteindre largement les parties encore vivantes.

Les tubes sont alors maintenus dans une position fixe et l'on enfonce leur base dans du sable mouillé d'eau distillée qui assure par capillarité une humidité convenable au sable des tubes. L'ensemble est placé dans des cristallisoirs recouverts de plaques ou de cloches de verre pour assurer aux plantules une atmosphère saturée d'humidité, condition indispensable à une croissance optimale de *Cuscuta gronovii* ([2]). La température oscille faiblement autour de 19° et l'éclairement est celui de la lumière diffuse du laboratoire.

Les plantules sont divisées en trois séries :

Série-témoin A : tubes maintenus en position verticale positive, la zone distale de la plantule étant en haut;

Série B : tubes placés obliquement à environ 35°, zone distale en haut;

Série C : tubes mis horizontalement, l'extrémité correspondant à la base de la plantule étant recouverte de sable mouillé pour permettre l'humidification par capillarité du sable inclus dans le tube.

Lorsque le diamètre intérieur des tubes est asses grand (13 mm par exemple) *le développement des plantules cultivées en tubes verticaux est au moins égal à celui obtenu en culture libre.*

Les courbes données ici (*figure*) correspondent à des séries d'expériences

(*) Séance du 4 janvier 1956.

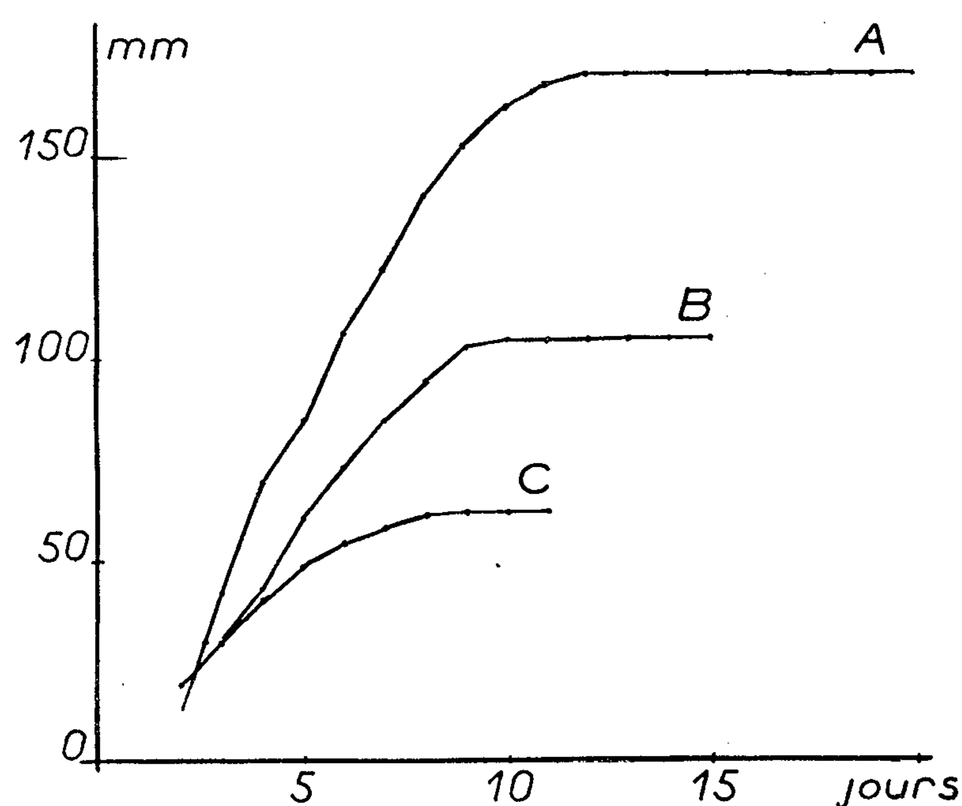
([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1259.

([2]) *Ann. Sc. Univ. Besançon, Bot.*, fasc. 6, 1955.

([3]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 635.

faites dans des tubes plus étroits (5 mm) : dans ce cas, la croissance est un peu freinée par les frottements.

La *série-témoin* A montre une courbe de croissance (courbe A) semblable à celles des plantules libres (1), (2) ou cultivées en tubes verticaux plus larges, mais un peu ralentie et diminuée (longueur moyenne maximale : 168 mm, coefficient K = 0,21) et le déroulement du « crochet » (3) se produit avec 1-2 jours de retard.



Cuscuta gronovii Willd. Courbes sigmoïdes de longueur totale en fonction du temps de plantules cultivées en tubes de 5 mm de diamètre. A : tube vertical; B : tube oblique à 35°; C : tube horizontal.

Dans la *série* B les plantules n'atteignent que 60 % environ des longueurs maximales observées dans la série A (courbe B).

Les plantules de la série C sont tordues en tous sens et présentent de ce fait un aspect anormal. Leurs courbes de croissance (courbe C) montrent un ralentissement de l'élongation : le coefficient K prend une valeur faible — 0,15 en moyenne — et la longueur maximale est 43 % de celle des plantules verticales. D'autre part, le *déroulement du crochet qui est, comme nous l'avons vu* (3), *un critère important de la vitesse de croissance se produit avec un retard considérable : du* 9e *au* 15e *jour, ou ne se produit pas,* la mort de la plantule par nécrose progressive intervenant avant.

Nous avons également fait des expériences de contrôle dans lesquelles on modifiait, pour certaines des plantules, la position de leur tube de culture. *Nous avons constamment obtenu un ralentissement de la croissance en les plaçant horizontalement ou obliquement* et un réveil de la croissance, parfois très spectaculaire, — notamment dans les premiers jours — en redressant une plantule primitivement oblique ou horizontale. Nous n'avons cependant jamais pu obtenir l'inhibition complète de la croissance.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la nutation de la première feuille du* Bulbine annua *L.* (Liliaceæ). Note (*) de Mlle **Yvette Courtot**, présentée par M. Raoul Combes.

La première feuille assimilatrice du *Bulbine annua* L. est animée d'un mouvement de nutation comparable à celui des vrilles et qui rappelle une oscillation pendulaire. Il semble que l'on puisse établir une relation entre la symétrie dorsiventrale de l'organe et les caractéristiques de sa nutation.

Les plantules de *Bulbine annua* L. (Liliacées) que nous avons étudiées sont du type « hypogé » : le cotylédon est fixé à la graine par sa partie morphologiquement supérieure tandis que sa partie inférieure forme une courte gaine autour de la première feuille assimilatrice; cette dernière se présente comme un organe linéaire et est animée d'un mouvement de nutation que nous avons essayé de caractériser.

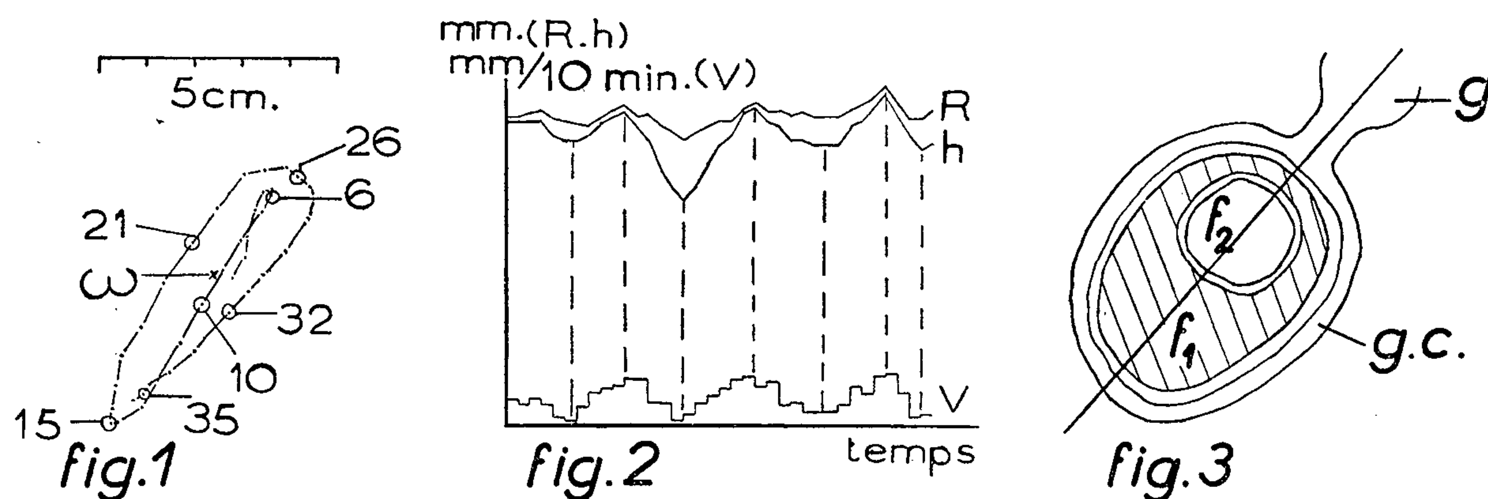
A l'aide de la méthode des projections orthogonales, mise au point par A. Tronchet[1], nous avons relevé, à intervalles de temps égaux, la projection du sommet de la première feuille assimilatrice sur le plan horizontal passant par sa base ω et, simultanément, nous avons mesuré la hauteur h de ce sommet (distance au plan horizontal passant par sa base.) Nous avons déterminé par le calcul le rayon efficient R et la vitesse moyenne du sommet dans chacun des intervalles de temps compris entre deux relevés consécutifs. Dans sa nutation, le sommet de la feuille ne s'écarte que faiblement d'un plan vertical passant par sa base et la trajectoire décrite est une ellipse assez étroite (*fig.* 1). Son mouvement rappelle une oscillation pendulaire comme dans le cas des vrilles. Sur la figure 2 (diagramme des variations de h, R et V) on constate que la cote de hauteur, la vitesse moyenne et le rayon efficient présentent des variations d'assez faible amplitude ; les maxima et les minima se succèdent à intervalles de temps très réguliers et ont tendance à concorder dans le temps pour trois grandeurs; les positions 6, 15, 26, 35 occupées successivement par le sommet de la feuille correspondent à des valeurs minimales de h, R et V, ce qui indique que, pour les positions les plus basses de son extrémité, la feuille présente un maximum de courbure et un minimum de vitesse. Pour les points 10, 21, 31 situés dans une région voisine de ω, la feuille est redressée et la vitesse de nutation est maximale.

La feuille de *Bulbine annua* présente une symétrie dorsi-ventrale (*fig.* 3) et nous avons essayé de repérer son orientation par rapport à la trajectoire décrite; au cours de toutes nos observations, nous avons constaté que le plan

(*) Séance du 4 janvier 1956.

(1) *Bull. Soc. bot. Fr.*, 92, n° 7-9, 1945, p. 147-152.

de symétrie de la feuille était sensiblement parallèle au grand axe de l'ellipse décrite par le sommet : la vitesse est donc minimum lorsque les faces dorsale et ventrale de la feuille sont atteintes par la convexité (zone de longueur maximum).



g. 1. — Projection orthogonale de la nutation du sommet de la feuille.

Fig. 2. — Diagramme des variatons de h, R et V.

Fig. 3. — Coupe transversale schématique de la plantule de *Bulbine annua* au niveau de la gaine cotylédonaire g. c.; g, graine; f_1 et f_2, 1re et 2e feuilles assimilatrices.

Mais même si, dans certains cas, on constatait une orientation différente du mouvement par rapport à la structure anatomique, on n'en serait pas moins fondé à établir une relation entre la dorsi-ventralité des organes nutants et les caractères des différentes phases de leur révolution ([2]).

Il semble donc que l'on puisse conclure que le mouvement de nutation de la première feuille assimilatrice du *Bulbine annua* est comparable à celui des vrilles.

GÉNÉTIQUE. — *Observations sur le complexe* Plantago coronopus *L*-Plantago macrorhiza *Poir*. Note de M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Roger Heim.

Au cours de recherches de taxinomie expérimentale que nous avons commencées en 1951 ([1]), ([2]), l'étude détaillée de la variation dans des populations naturelles de *P. coronopus* et *P. macrorhiza*, nous a conduit à reprendre l'hypothèse formulée par Battandier et Trabut dès 1888 ([3]) sur la possibilité d'une hybridation entre ces deux espèces. De nombreux échantillons examinés en 1951 et provenant de tout le littoral algérien se révèlent comme devant être des hétérozygotes à des degrés divers.

Nos multiples observations et mensurations des appareils végétatif et

---

([2]) L. Baillaud, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1069.

([1]) M. Guinochet et R. Gorenflot, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2482.

([2]) R. Gorenflot, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 505 et 930.

([3]) *Flore de l'Algérie* (1888-1890).

reproducteur faites comparativement depuis 1951 jusqu'à maintenant, sur des populations naturelles et sur des populations expérimentales suivies

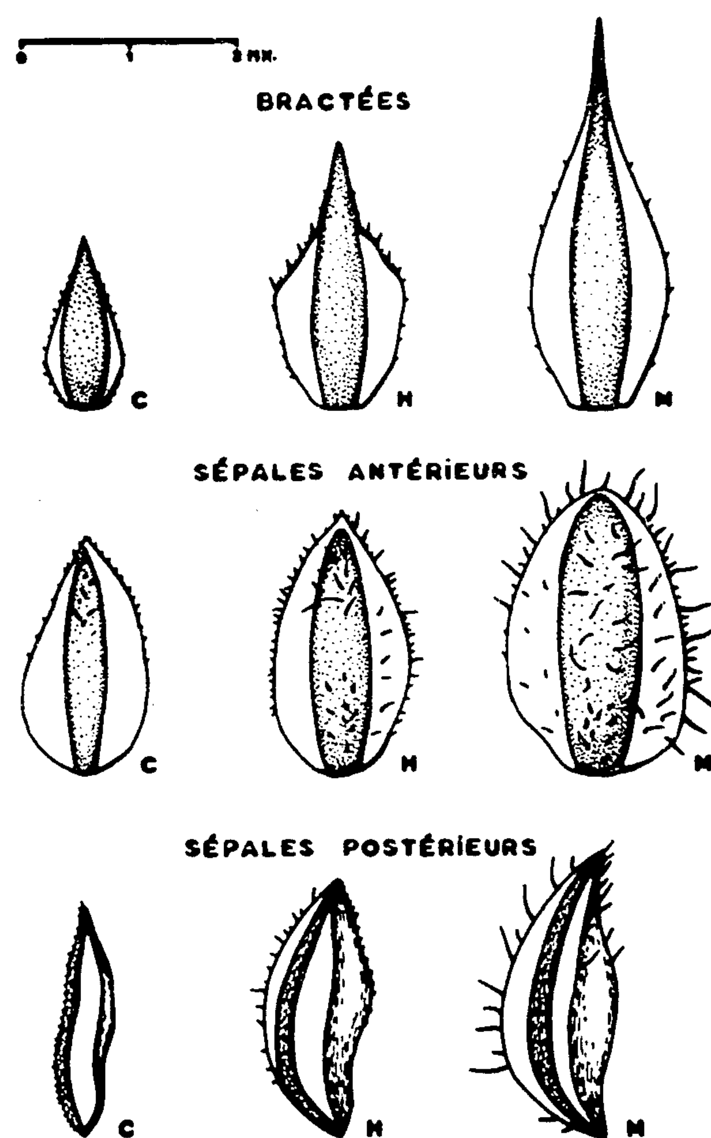


Fig. 1. — Quelques pièces florales du parent *P. coronopus* (C) et du parent *P. macrorhiza* (M) comparées à celles de l'hybride artificiel (H).

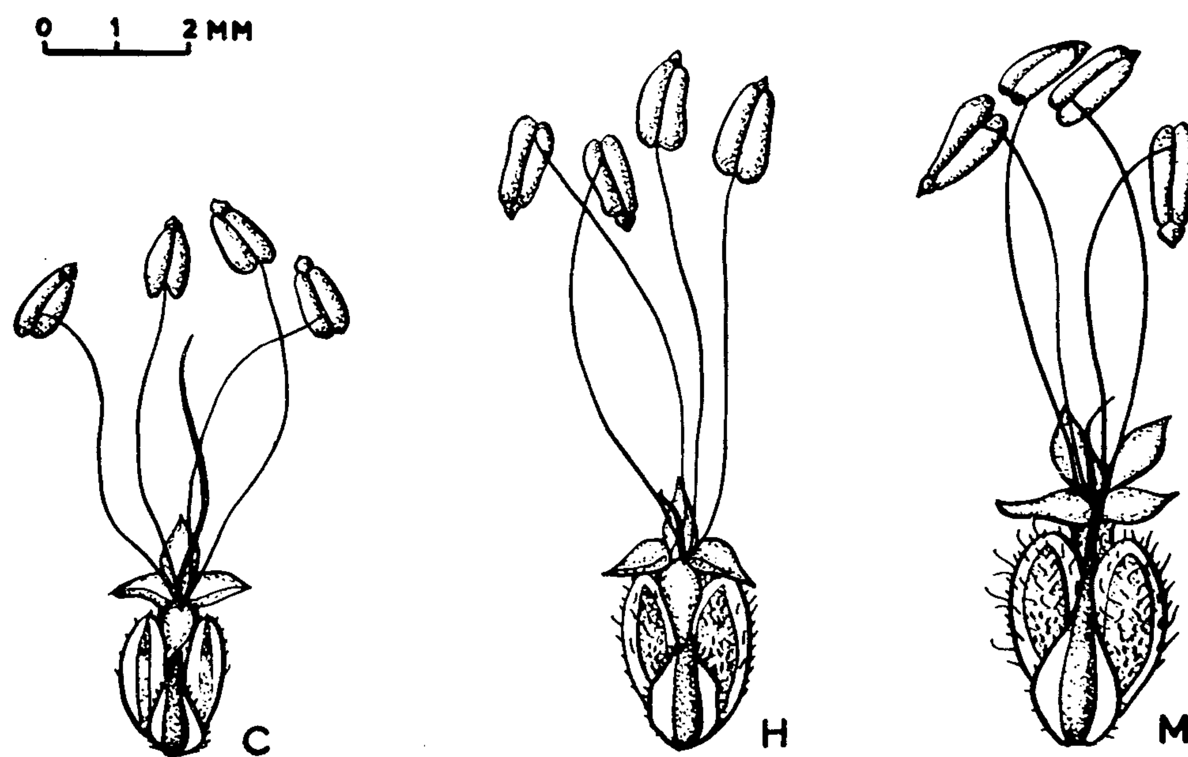


Fig. 2. — La fleur des deux parents (C et M) comparée à celle de l'hybride artificiel (H).

d'année en année et dérivant par autofécondations successives des populations naturelles supposées hybrides, montrent l'exactitude de cette hypothèse pour des individus intermédiaires entre *P. coronopus* et *P. macrorhiza*.

Plus récemment, Böcher, Larsen et Rahn parviennent, aussi, à l'idée d'une hybridation possible d'après l'examen d'échantillons d'herbier ([4]). Mais seuls les croisements artificiels entre parents présumés peuvent permettre de conclure.

La conclusion n'est d'ailleurs réellement valable que si chaque parent est le plus pur possible, certitude qui ne peut découler du seul examen d'échantillons d'herbier, mais de l'étude en culture, dans leurs conditions de vie habituelle, des descendances parentales successives après plusieurs autofécondations. Dès 1952, nous avons donc travaillé dans cette voie, ce qui nous a bien fourni la confirmation attendue. Quatre générations ayant été suivies pour chacun des parents sans qu'apparaissent des formes intermédiaires et les hybrides artificiels obtenus étant comparables aux hybrides naturels, nous pouvons affirmer avoir démontré définitivement l'hybridation entre *P. coronopus* et *P. macrorhiza.*

Les caractères des hybrides obtenus sont, en général, intermédiaires entre ceux des parents (*fig.* 1). Certains, pourtant, telle la longueur du stigmate, ne suivent pas cette loi (*fig.* 2).

D'autres croisements effectués entre sous-espèces de *P. coronopus* et de *P. macrorhiza* nous permettent d'assurer l'existence de matroclinie dans certaines lignées. En outre, l'étude des quatre sous-espèces de *P. coronopus* et des trois sous-espèces de *P. macrorhiza* reconnues par Pilger nous amène, à propos du complexe *coronopus-macrorhiza,* à des conclusions différentes de celles exposées par les auteurs déjà cités ([4]) et déduites d'une étude ne portant seulement que sur deux sous-espèces du premier et une sous espèce du second.

GÉNÉTIQUE. — *Comparaison des effets produits chez* Crepis Zacintha *L. Babc., par un rayonnement* X *et un rayonnement gamma.* Note (*) de M. **André Bilquez**, présentée par M. Raoul Combes.

On observe pour une dose de radiation physiquement équivalente, davantage de léthalité cellulaire en première division de germination et davantage de mortalité générale parmi les plantes après une irradiation par les γ qu'après une irradiation par les rayons X.

La capacité de survie des plantes, en fonction d'un même taux de léthalité cellulaire, se montre également différente sous certaines conditions.

Des graines de *Crepis Zacintha* L. Babc. ont été soumises, les unes à l'action d'un rayonnement X produit par un appareil fonctionnant sous 175 kV, 15 mA, débit 4000 r/m, les autres à l'action d'un rayonnement γ produit par une

([4]) T. W. Böcher, K. Larsen et K. Rahn, *Hereditas*, 41, nos 3-4, 1955, p. 423-453.

(*) Séance du 4 janvier 1956.

source de cobalt 60 ayant un débit évalué par dosimétrie chimique à 2 300 r/m. Le matériel irradié a été cultivé à la température de 21°C.

Taux apparent de léthalité cellulaire existant en première division de germination. — Il correspond au taux de cellules montrant des fragments acentriques ou des échanges asymétriques entre chromosomes.

Teneur en eau des graines (%).	Dose d'irradiation (r).	Nature du rayonnement.	Taux apparent de léthalité cellulaire (%).
5	48 000	X	38 ± 2,7
		γ	63 ± 2
15	24 000	X	18 ± 2
		γ	62 ± 3,2

Taux de survie des plantes. — Il correspond au pourcentage de plantes capables d'atteindre le stade de reproduction, comparativement au témoin non irradié.

Nature du rayonnement.	Dose d'irradiation (r).	Taux de survie (% du témoin). Graines à 5% d'eau.	Graines à 15% d'eau.
X	64 000	100	95
	72 000	90	64
	104 000	50	9
γ	24 000	100	94
	36 000	92	20
	48 000	72	0

Bien que l'intensité d'irradiation utilisée avec le rayonnement γ soit inférieure à celle utilisée avec les rayons X, on constate que pour une même dose physique de radiation

1° on trouve en première division de germination, davantage de cellules avec des anomalies chromosomiques ayant un caractère léthal après une irradiation par le rayonnement γ qu'après une irradiation par les rayons X;

2° le taux de mortalité générale des plantes après un traitement des graines par les rayons gamma, est supérieur à celui observé après un traitement par les rayons X.

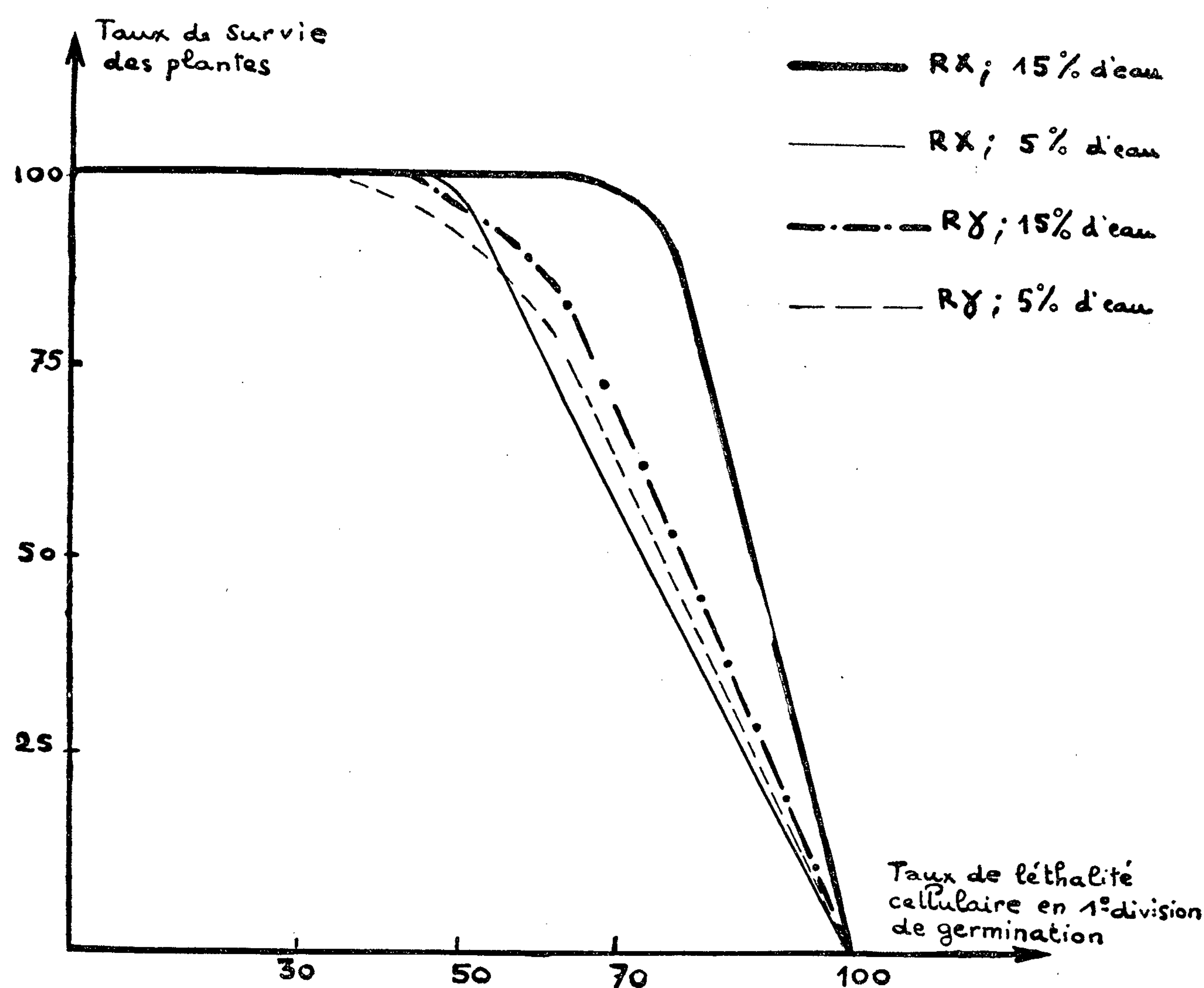
Relation entre le taux apparent moyen de léthalité cellulaire en première division de germination et la capacité des plantes à survivre. — Les courbes obtenues à partir des résultats expérimentaux révèlent que pour un même taux apparent de léthalité cellulaire en première division de germination

1° la capacité de survie après irradiation par les rayons γ est apparemment identique pour les plantes provenant de graines humides (15 % d'eau) et pour celles provenant de graines sèches (5 % d'eau);

2° la capacité de survie après irradiation par les rayons X est pour les plantes

provenant de graines humides, supérieure à celle observée pour les plantes provenant de graines sèches.

3° la capacité de survie observée après irradiation de graines sèches et humides par les rayons γ, est sensiblement la même que celle observée après



irradiation de graines sèches par les rayons X. La capacité de survie observée après irradiation de graines sèches et humides par les rayons γ apparaît, par contre, significativement inférieure à la capacité de survie observée après irradiation de graines humides par les rayons X.

PHYSIOLOGIE. — *Effets de l'excitation électrique prolongée du nerf splanchnique sur la pression artérielle du lapin surrénalectomisé.* Note de Mlles **Hélène Beck** et **Catherine Veil**, présentée par M. Robert Courrier.

Les effets obtenus à la suite de l'excitation prolongée du bout périphérique du nerf splanchnique du lapin sur la pression artérielle sont différents selon que l'animal est intact ou a subi l'ablation des deux surrénales.

1. L'animal possède ses deux surrénales. — Le nerf splanchnique est isolé à sa sortie du diaphragme, le bout périphérique du nerf chargé sur des électrodes est excité au moyen des ondes itératives induites d'un chariot de Du Bois Reymond. L'écart entre les deux bobines est tel qu'il correspond au seuil nécessaire pour obtenir une réaction maxima. Dans ces conditions, nous retrouvons le fait bien connu de l'élévation de la pression artérielle. Cette hypertension se maintient, ainsi que l'une de nous l'a montré ([1]) tant que dure l'excitation, aussi longue soit-elle. Dès cessation de l'excitation le niveau de la pression artérielle revient immédiatement à celui du point de départ.

2. Lapins surrénalectomisés. — La surrénalectomie est effectuée en deux temps. Le lapin anesthésié subit l'ablation de la surrénale droite. Huit jours après on procède à l'ablation de la gauche. On laisse reposer l'animal pendant 1 h environ puis on isole le splanchnique et on excite le bout périphérique dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus.

Pour une durée d'excitation de 40 s ou moins, les résultats sont analogues à ceux obtenus sur l'animal normal. Dès le début de l'excitation, la pression artérielle s'élève, se maintient élevée tant que dure l'excitation et retrouve son niveau primitif quand l'excitation cesse.

Si la durée de l'excitation est plus longue (50 à 60 s au minimum), l'hypertension provoquée par l'excitation du nerf persiste tant que dure cette excitation. Quand on cesse l'excitation, la pression artérielle baisse mais ne revient pas à son niveau initial, elle se stabilise au-dessus.

Souvent cette hypertension résiduelle obtenue à la suite d'une seule stimulation ne représente pas l'effet maximum susceptible d'être obtenu.

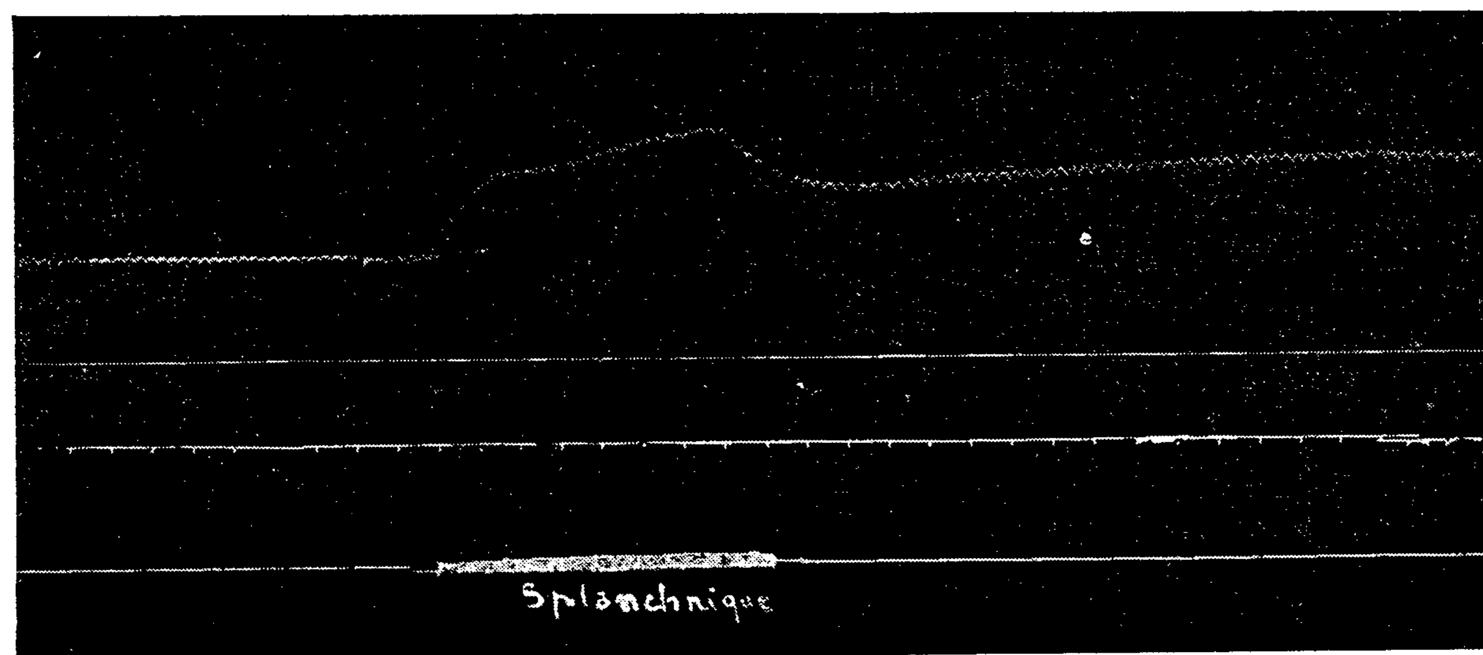


Fig. 1. — Hypertension résiduelle à la suite de l'excitation du splanchnique chez l'animal surrénalectomisé.

([1]) H. Beck, *C. R. Soc. Biol.*, 149, Janvier 1955, p. 55.

Une 2e excitation du bout périphérique du splanchnique détermine à nouveau l'élévation de la pression artérielle et quand l'excitation cesse, la pression artérielle s'abaisse mais se maintient à un niveau supérieur encore à celui qui s'était établi à la suite de la 1re excitation. Une 3e ou une 4e excitation n'ajoute aucun effet additionnel. Avec une ou deux stimulations du bout périphérique du splanchnique, cette hypertension résiduelle peut doubler dans certains cas la valeur initiale de la pression artérielle d'un animal surrénalectomisé. Cette pression résiduelle se maintient pendant un temps plus ou moins long qui une fois a atteint 2 h. Puis la pression s'abaisse progressivement et revient à son taux initial.

L'injection intraveineuse d'un broyat de surrénales de lapin ou de bœuf supprime l'hypertension résiduelle, l'animal se comportant quant à la réaction hypertensive résultant de l'excitation du nerf splanchnique comme un animal à surrénales intactes.

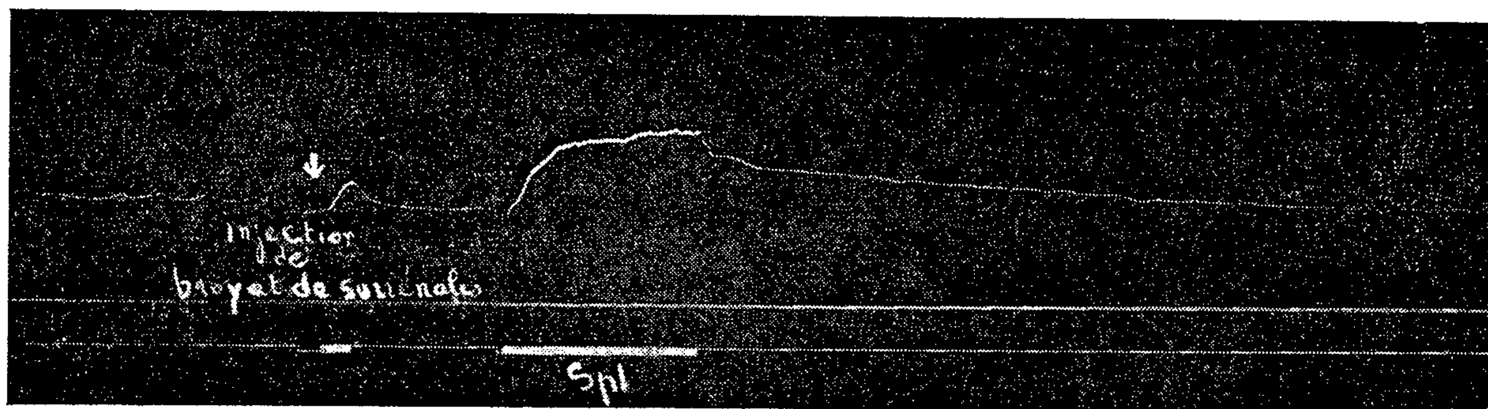


Fig. 2. — Animal snrrénalectomisé : l'injection de broyat de surrénales empêche l'appariton de l'hypertension résiduelle.

Ces mêmes extraits injectés pendant la phase finale hypertensive résultant de l'excitation du splanchnique abaissent presque immédiatement le niveau de la pression artérielle. Par contre, l'injection intraveineuse d'un broyat de muscle ou de foie de lapin n'empêche pas l'hypertension résiduelle de se manifester.

On peut faire l'hypothèse suivante pour expliquer ces résultats : A la suite d'une longue excitation du bout périphérique du splanchnique une certaine quantité de médiateur chimique (adrénaline ou noradrénaline) serait libérée dans tout le territoire splanchnique, mais chez l'animal surrénalectomisé ne se détruirait pas complètement : l'hypertension résiduelle consécutive à l'excitation du splanchnique serait due à la présence de ce médiateur chimique résiduel. Chez l'animal normal la surrénale, par un mécanisme inconnu, amènerait la destruction rapide et complète du médiateur chimique libéré par les nerfs adrénergiques. Cette hypothèse nous a conduites à réaliser les expériences suivantes :

1° *Action de l'adrénaline et de la noradrénaline sur l'animal surrénalectomisé.* — L'injection intraveineuse de 1 μg d'adrénaline ou de noradré-

naline provoque chez l'animal surrénalectomisé une élévation de la pression artérielle persistant pendant un temps beaucoup plus long que si ces substances sont injectées à la même concentration chez l'animal normal. Sur l'animal surrénalectomisé dans environ 40 % des expériences, l'injection de ces mêmes substances à concentration plus forte (10 μg) provoque une hypertension à laquelle contrairement à l'animal normal, aucune hypotension ne fait suite. Au contraire, la pression artérielle se maintient 2 à 3 mm au-dessus de sa valeur initiale. L'injection d'un broyat de surrénales totales empêche les réactions hypertensives propres à l'animal surrénalectomisé.

2° *Dosage biologique de l'adrénaline du sang avant et après excitation du splanchnique.* — Nous avons utilisé l'une des méthodes classiques : emploi de l'une des cornes d'un utérus de rat ♀ non gravide, provocation de contractions au moyen de doses adéquates d'acétylcholine, adjonction de doses connues d'adrénaline pour diminuer l'amplitude des contractions dues à l'acétylcholine.

L'adjonction de plasma d'un animal normal diminue dans la même proportion l'amplitude de la contraction acétylcholinique, que le sang soit pris avant ou après l'excitation du splanchnique.

Si l'animal est surrénalectomisé, le plasma de son sang, après l'excitation du splanchnique, diminue beaucoup plus l'amplitude de la contraction acétylcholinique que celui du sang pris avant l'excitation du splanchnique. Ce premier plasma peut même déterminer dans certains cas le blocage complet de la contraction acétylcholinique. Ces expériences permettent de conclure à un reliquat de médiateur chimique dans le sang des animaux surrénalectomisés après excitation du nerf splanchnique.

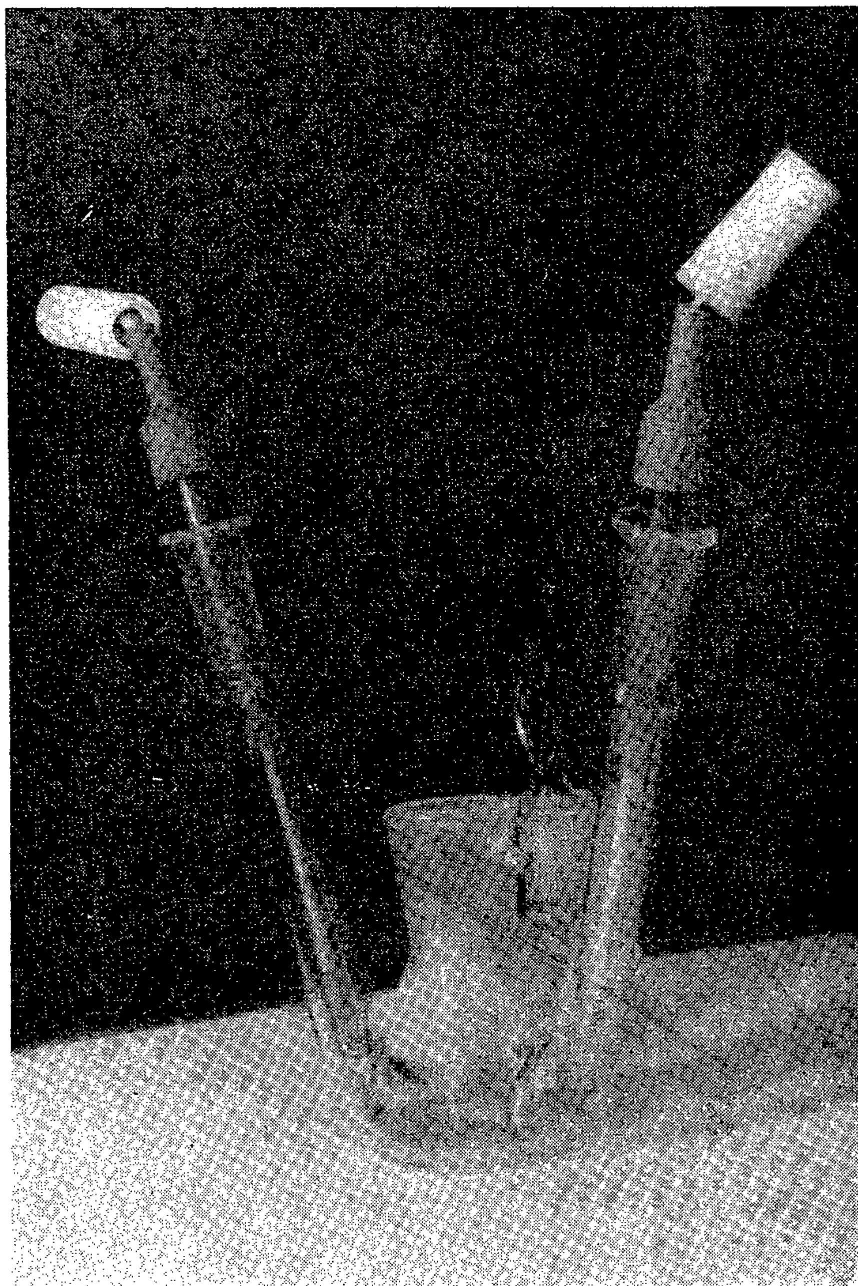
Conclusion. — Une excitation électrique de longue durée (1 mn) du bout périphérique du nerf splanchnique détermine chez l'animal surrénalectomisé une phase d'hypertension résiduelle qui peut durer assez longtemps après la cessation de l'excitation. L'injection d'un broyat de surrénales totales empêche l'apparition de cette hypertension résiduelle. Les résultats des différentes expériences relatées ci-dessus nous permettent de conclure que les surrénales assurent la destruction complète et rapide du médiateur chimique dû au fonctionnement des nerfs adrénergiques.

PHYSIOLOGIE. — *Mesure de la consommation d'oxygène et enregistrement simultané de l'électrogramme du système auriculaire isolé, non perfusé et fonctionnel du cœur de* Testudo mauritanica. *Conséquences énergétiques.* Note (*) de M. **Boris Rybak**, transmise par M. Henri Devaux.

Le dénombrement visuel des battements du cœur ou de fragments cardiaques

(*) Séance du 4 janvier 1956.

ne renseigne ni sur l'amplitude de ces mouvements automatiques ni sur leur forme, or, dans le cadre d'une biochimie fonctionnelle du cœur telle que j'en poursuis la réalisation, il est de toute nécessité de connaître quantitativement et à tout instant l'état du système considéré. Me fondant sur la répétition des potentiels d'action myocardiques pour caractériser en grandeur et qualité le faciès du système contractile, j'ai perfectionné la technique originale que j'ai précédemment décrite avec *Scyllium canicula* (1). J'utilise à cet effet des récipients adaptables aux manomètres de l'appareil de Warburg, récipients que j'ai modifiés comme l'indique le cliché 1 : à chaque extrémité d'un diamètre



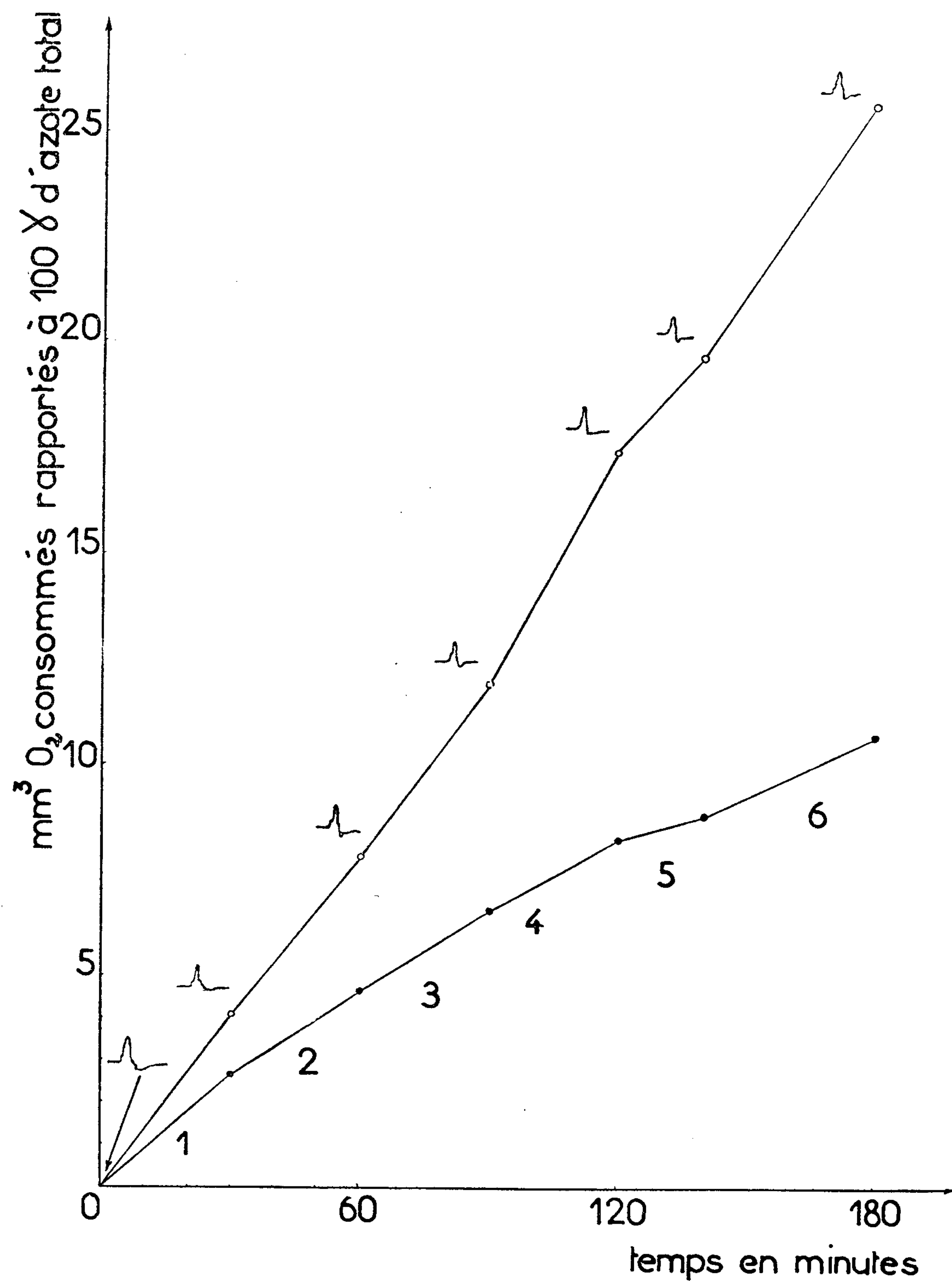
Cliché 1.

convenablement choisi est disposée une électrode de platine plongeant dans le liquide de survie et fixée par un rodage, ou soudée selon les modèles, à un long tube permettant le branchement électrique en dehors de l'eau du thermostat. De tels récipients sont calibrés par la méthode à l'eau de Krebs.

La courbe 1 rend compte du type de résultats qu'on peut obtenir (début des lectures 45 mn après la section auriculo-ventriculaire); les tracés situés en

(1) B. Rybak, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1411.

regard de chaque point de consommation d'oxygène du système auriculaire fonctionnel (points O) représentent la forme de l'onde *p* à ce moment.



Courbe 1.

Les conditions de cette expérience étaient les suivantes :

le milieu de survie était constitué par une des solutions classiques de Sydney Ringer (par litre d'eau distillée dans un appareil en Pyrex : NaCl, 6,5 g; $CaCl_2$, 0,2 g; KCl, 0,1 g; $NaHCO_3$, 0,1 g; pH $\#$ 7,6 à 20° C);

les animaux utilisés étaient des femelles d'environ 15 cm de long. Le système auriculaire témoin était arrêté par écrasement du tissu. Il est à noter que s'il

« respire » (points ● de la courbe) il ne donne aucun potentiel d'action décelable dans les conditions considérées : température du thermostat : 21,5° C; enregistrement des potentiels à l'aide d'un électrocardiographe en dérivation D_1 (bras droit-bras gauche) relié aux électrodes des récipients manométriques modifiés; gain d'amplification : 8; vitesse de déroulement du papier d'enregistrement : 25 mm/s. Les enregistrements des potentiels électriques se font au moment des lectures manométriques, l'appareil de Warburg étant arrêté et coupé de sa liaison au secteur de façon à éviter tout courant parasite. Par suite de limitations liées à l'appareil de Warburg employé, le rythme d'agitation des manomètres (60 coups/mn) était le double du rythme de contraction des oreillettes isolées pour la température choisie (avec 6,5 cm de déplacement linéaire des récipients manométriques).

Si l'on calcule d'une part l'énergie calorifique fournie au système pour sa contraction sous forme d'oxygène consommé (en prenant *a priori* pour énergie calorifique de l'oxygène celle déduite des chaleurs de formation de l'eau et du gaz carbonique à partir de leurs constituants) et si l'on calcule d'autre part l'énergie calorifique produite par ce système sous forme électrique (onde *p*) en appliquant la relation de Nernst pour les piles ($E = Q/23\,046$), on constate, comme l'indique le tableau qu'il y a une très grande disproportion entre l'énergie engagée sous forme d'oxygène et l'énergie produite sous forme électrique, disproportion qui indique *qu'il n'y a pas de relation directe entre le métabolisme oxydatif et l'onde p.*

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Intervalles considérés (se rapportant à la courbe 1)..........	(35 mn)	(25 mn)	(30 mn)	(30 mn)	(20 mn)	(40 mn)
Nombre de battements dans ces intervalles.................	910	625	720	690	440	880
Nombre de petites calories consommées par battement ramené à 100 µg d'azote total.....	$2,4.10^{-6}$	$4,8.10^{-6}$	$4,8.10^{-6}$	$9,2.10^{-6}$	$4,8.10^{-6}$	8.10^{-6}
Nombre de petites calories moyennes produites par battement ramené à 100 µg d'azote total......................	1,81	1,50	1,5	1,76	1,66	1,55

PHYSIOLOGIE DU COMPORTEMENT. — *Comportement alimentaire de souris obèses et des souris normales.* Note de MM. **James Anliker** et **Jean Mayer**, présentée par M. André Mayer.

L'application de la technique d'étude du comportement de Skinner à l'analyse de la régulation de la nutrition permet de préciser le rôle des noyaux hypothalamiques ventromédiaux et le mécanisme du développement de certains types d'obésité.

La méthode de contrôle et d'analyse du comportement de B. F.

Skinner [1], [2] a été adaptée à l'étude de la régulation de la nutrition chez les souris normales et à l'étude de ses aberrations chez différents types de souris obèses. L'appareil employé [3] consiste essentiellement en une boîte insonorisée contenant une cage (20 × 15 × 14 cm) munie en particulier d'un levier sensible (4 g suffisent à l'abaisser), de course restreinte (3 mm), placé à 7 cm au-dessus du fond de la cage et relié à un dispositif qui relâche dans un petit plateau, une à une, des tablettes de nourritures identiques pesant 40 mg. Le dispositif peut être réglé de telle façon qu'une tablette soit relâchée par le premier abaissement de levier qui suit un intervalle de temps arbitraire, ou encore après un nombre arbitraire (et qui peut être variable) d'abaissements du levier. Chaque fois que l'animal obtient une tablette, ce fait est enregistré par un système automatique sous forme d'un diagramme cumulatif. Une petite ampoule et un circuit auxiliaire avec haut-parleur permettent d'assurer des conditions d'illumination et de bruit uniformes. Un ventilateur assure le renouvellement constant de l'air de la boîte; les températures à l'extérieur et à l'intérieur sont constantes.

L'étude qui fait l'objet de cette Note a consisté simplement à enregistrer l'ingestion alimentaire de souris normales et obèses. Chaque souris a été suivie pendant une période de 7 à 28 jours. Pour ce genre d'étude, le type d' « horaire » choisi était tel que l'animal recevait une tablette chaque fois qu'il avait abaissé le levier 25 fois. Cet « horaire » ne représente pas un travail appréciable et ne diminue pas la ration calorique au-dessous de la moyenne de consommation obtenue quand les souris ont libre accès à leur nourriture dans les conditions de mesure normale, mais il assure que l'animal consomme en fait chaque tablette obtenue. Des cinq types d'obésité de la Souris actuellement à l'étude dans ce laboratoire [4], trois furent utilisés pour cette série d'expériences : un groupe de souris blanches (suisses) rendues obèses par lésions électrolytiques dans le diencéphale (destruction des noyaux ventromédiaux de l'hypothalamus [5] et leurs témoins; un groupe de souris blanches rendues obèses par injection d'aurothioglucose [6], [1] et leurs témoins; un groupe de souris présentant le syndrome héréditaire d'obésité-hyperglycémie [4], [7], [8] et leurs témoins.

---

(1) *Behavior of organisms*, New-York, Appleton-Century-Crofts, 1938.

(2) *Comptes rendus du* XIIIe *Congrès International de Psychologie*, Stockholm, 1951.

(3) J. Anliker et J. Mayer, *Amer. J. Appl. Physiol.* (sous presse).

(4) J. Mayer, *Nutrition Abstr. and Revs.*, 25, 1955, p. 597.

(5) J. Mayer, R. G. French, C. Y. Zighera et R. J. Barrnett, *Amer. J. Physiol.*, 182, 1955, p. 15.

(6) J. Mayer, *Physiol. Revs.*, 33, 1953, p. 472.

(7) J. Mayer, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1604.

(8) G. A. Wrenshall, S. B. Andrus et J. Mayer, *Endocrinology*, 56, 1955, p. 335.

Chaque groupe (et chaque groupe-témoin) comprenait 4 à 8 animaux. Le comportement de chaque groupe était très homogène. Les deux premiers types d'obésité (l'hypothalamique et celle due à l'injection d'aurothioglucose), qui sont la conséquence de lésions des mécanismes de contrôle supérieurs sont représentatifs de la classe d'obésités que nous avons appelées « obésités régulatrices » ([4]). Le troisième type, qui est dû à une anomalie héréditaire des sécrétions endocrines et du métabolisme est un exemple des obésités que nous avons appelées « obésités métaboliques » ([4]).

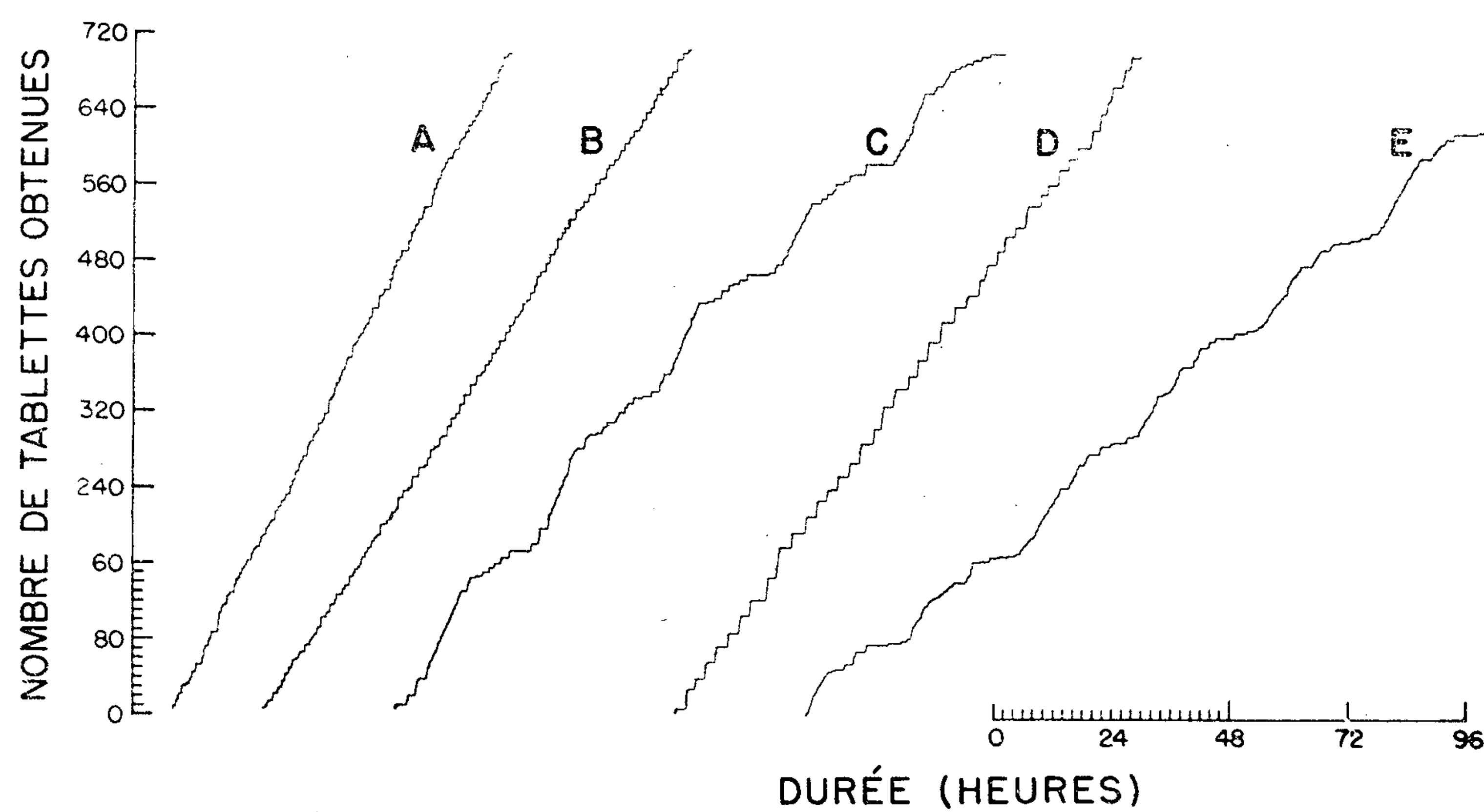


Fig. 1. — Courbes cumulatives d'obtention (et d'ingestion) de tablettes, représentatives des différents groupes de souris étudiées : A. Souris blanche rendue obèse par injection d'aurothioglucose; B. Souris blanche rendue obèse par lésions électrolytiques des noyaux hypothalamiques ventromédiaux; C. Souris blanche normale; D. Souris présentant le syndrome héréditaire d'obésité-hyperglycémie; E. Souris de même portée que la précédente, mais non obèse.

La figure 1 reproduit des courbes cumulatrices typiques de chacun des groupes étudiés : A : souris obèses (aurothioglucose); B : souris obèses (hypothalamiques); C : souris blanches normales; D : souris obèses (syndrome héréditaire d'obésité-hypoglycémie); E : animaux de mêmes portées, non obèses. Ces courbes montrent clairement que chez les animaux non obèses (C, E) il y a une périodicité de 24 h dans l'ingestion calorique, une période de grande activité alimentaire étant suivie par une période de jeûne relatif. De plus, il semble que chez ces animaux normaux les intervalles entre « repas » deviennent de plus en plus prolongés au fur et à mesure que le jour s'écoule.

Par contraste, le cycle est presque oblitéré, ou en tout cas extrêmement atténué chez les animaux rendus obèses par injection d'aurothioglucose (A) ou par lésions électriques dans l'hypothalamus (B). Chez les souris présentant le syndrome héréditaire d'obésité-hyperglycémie (C), le cycle est

également atténué mais la courbe cumulative obtenue est différente : elle montre des paliers fréquents, mais courts, suivis de pentes à peu près constantes. Dans les trois cas, il est remarquable que la pente de la courbe cumulative d'ingestion (c'est-à-dire la *vitesse* d'ingestion) chez les animaux obèses, n'est pas plus grande que la pente maxima (ou vitesse maxima) de la courbe représentative des animaux normaux. Ce qui a disparu chez les souris obèses, ce sont les paliers prolongés (de « satiété »). L'hyperphagie relative est le résultat de cette disparition.

Ces observations appuient l'idée que la destruction des noyaux hypothalamiques ventromédiaux par lésions électrolytiques ou chimiques chez les deux premiers types d'animaux obèses (« aurothioglucose » et « hypothalamiques ») correspond à l'élimination de freins et non à l'activation des centres hypothalamiques antérolatéraux qui contrôlent la prise alimentaire [9]. L'inhibition de « satiété » a été éliminée. Ces observations suggèrent également que dans le syndrome d'obésité-hyperglycémie, l'accélération du métabolisme des hydrates de carbone [4], [10] caractéristique de cette condition interfère avec le fonctionnement des centres ventromédiaux et, quoique par un mécanisme différent, produit un effet général analogue en raccourcissant à l'extrême chaque palier.

CYTOLOGIE. — *Sur la présence dans certaines cellules de Mammifères d'un organite de nature probablement centriolaire. Étude au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Wilhem Bernhard** et **Étienne de Harven**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans des thymocytes en prophase et en métaphase de souris normales dans des stathmocinèses de rats traités à la colchicine et on trouve des corpuscules rectangulaires, simples ou doubles, pouvant être situés au centre fusorial. Ils paraissent être formés par un faisceau de fines fibres rigides et parallèles, ce qui leur donne un aspect cristalloïde.

L'observation des mitoses au microscope électronique est difficile en raison du champ d'observation très réduit et de l'extrême minceur des coupes. La mise en évidence des fibres fusoriales ou du centriole est essentiellement due à une heureuse incidence de la coupe, et ceci, même dans des tissus en croissance rapide. Ainsi, c'est dans trois cellules seulement parmi des dizaines de milliers qui ont été examinées, provenant de Mammifères d'origines très diverses, qu'a pu être observé un organite pouvant sans doute être identifié au centriole; à savoir : dans un thymocyte de souris normale, au milieu d'une

(9) J. Mayer et N. B. Marshall, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 169.
(10) K. M. Shull et J. Mayer, *J. Biol. Chim.* (sous presse).
(*) Séance du 4 janvier 1956.

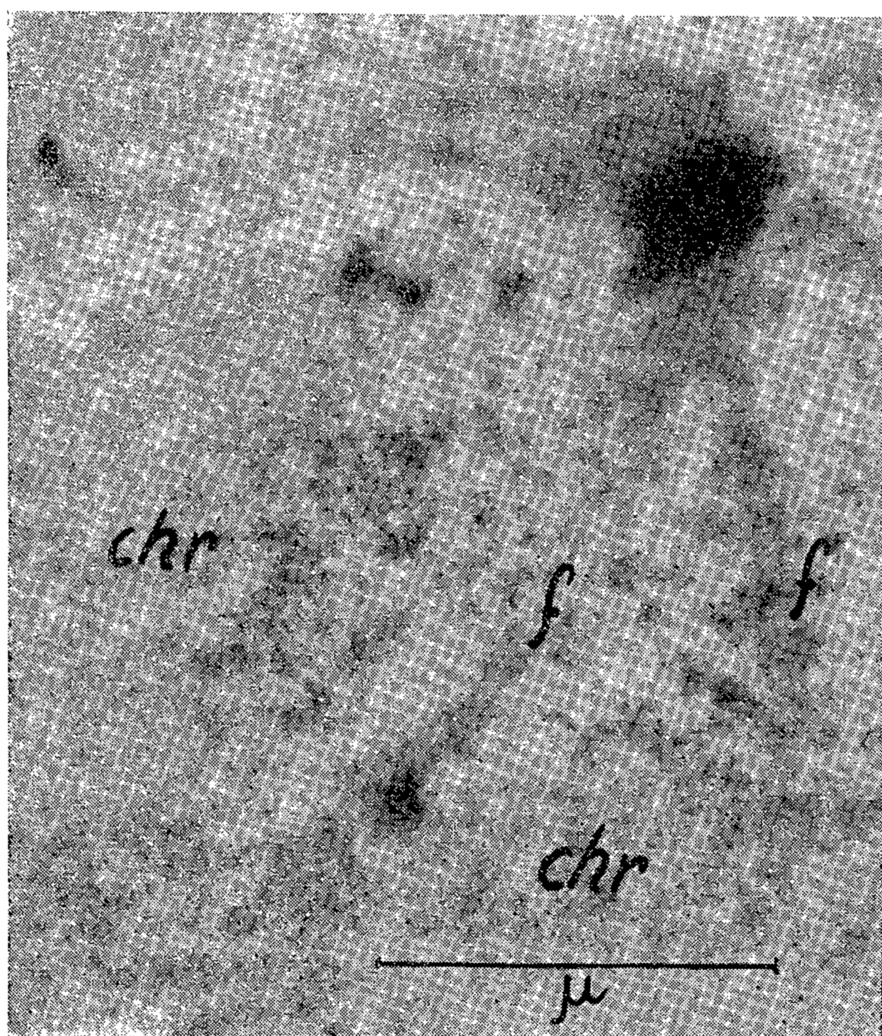


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

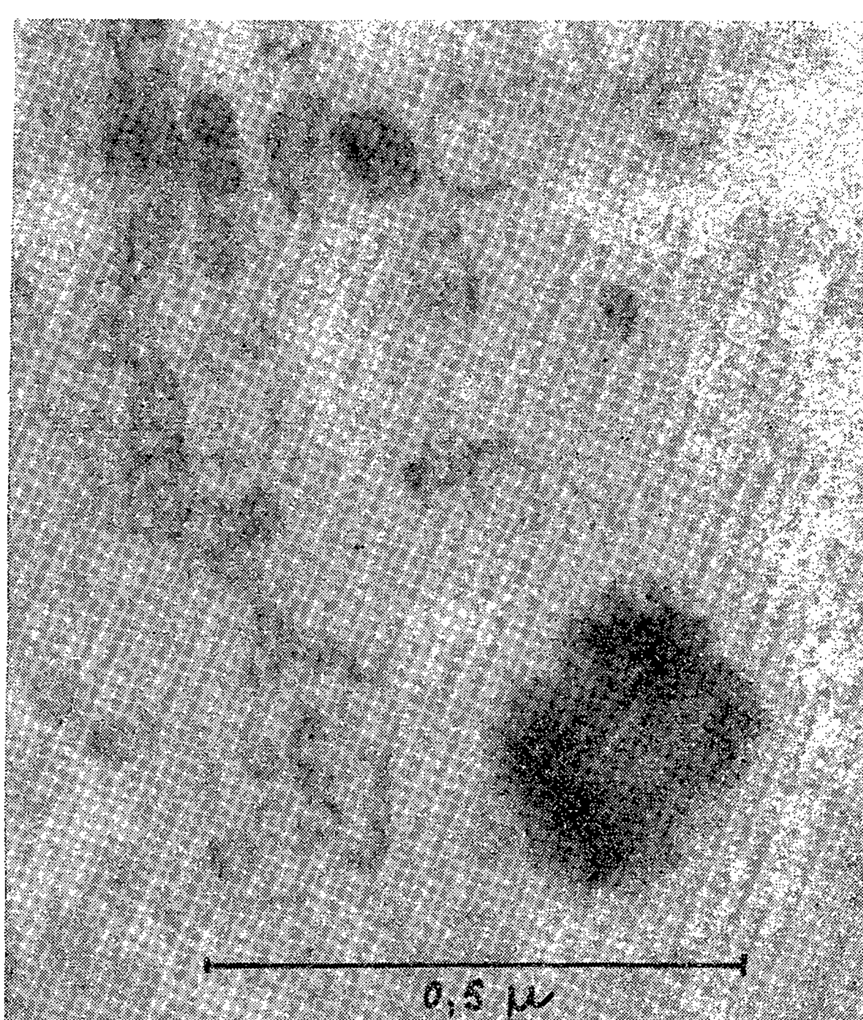


Fig. 4.

Fig. 1. — Thymus de souris normale. Dans une cellule en fin de prophase présence d'un corpuscule très osmiophile au pôle fusorial. Chr, chromosomes; f, fibres fusoriales.
Gross. 31 000.

Fig. 2. — Thymus d'un rat colchicinisé. Au centre d'une stathmocinèse deux corpuscules « cristalloïdes» » : l'un en coupe longidudinale, l'autre en coupe transversale, suggérant la structure cylindrique du corpuscule. Gross. 58 000.

Fig. 3. — Thymus de rat colchicinisé. Dans une stathmocinèse, deux corpuscules en coupe oblique.
Gross. 83 000.

Fig. 4. — Cellule d'une tumeur mammaire de la souris. Même corps « cristalloïde » dans la zone Golgienne.
Gross. 87 000.

centrosphère typique, au pôle fusorial d'une cellule en métaphase de même origine (*fig.* 1) et enfin dans la région Golgienne d'une cellule tumorale en interphase (*fig.* 4).

Mais en réalisant le blocage des mitoses par la colchicine l'examen de ces corpuscules est rendu beaucoup plus facile. Des rats blancs ont été injectés à raison de 1 mg/kg par voie sous-cutanée. Les thymus de ces animaux ont été fixés 6 h après l'injection à l'acide osmique tamponné selon Palade, inclus au méthacrylate de butyle et coupés à l'ultramicrotome Sorvall.

Le microscope électronique révèle un grand nombre de stathmocinèses dans la corticale thymique. Entre les chromosomes d'apparence granulaire on retrouve fréquemment des corpuscules très osmiophiles, simples ou doubles, identiques à ceux du thymus normal mais sans fuseau visible. En *coupes longitudinales* ils paraissent rectangulaires, leur largeur est d'environ 0,1 μ et leur longueur de 0,3 à 0,6 μ. Ils sont composés de 10 à 20 fibres rangées parallèlement et à quelque distance de leur axe longitudinal. Quand la coupe est très mince et la résolution suffisante, les fibres paraissent doubles, donnant l'image de fins canalicules dont le diamètre varie de 100 à 150 Å et dont la paroi a environ 50 Å d'épaisseur. Des *coupes transversales* ou *obliques* de ces organites (*fig.* 2 et 3) permettent de penser qu'il s'agit en réalité de corps cylindriques composés d'un ensemble circulaire de canalicules et d'une masse homogène et dense.

L'existence d'une telle structure cellulaire n'a pas été signalée jusqu'ici. Une étude antérieure au microscope électronique ne mentionne pas encore le centriole [1] et celle plus récente de *Grassé* et coll. [2] sur les spermatides de *Helix pomatia* met en évidence une région centrosomique différente de la nôtre. Le rôle particulier du centriole dans ces cellules pourrait expliquer cette différence. Les arguments en faveur de la nature centriolaire de l'organite observé sont : ses dimensions, l'existence de corps jumeaux, sa fréquence dans des métaphases bloquées par la colchicine, et enfin l'observation, dans deux cas, de fibres fusoriales voisines.

CYTOLOGIE SANGUINE. — *La genèse des plaquettes sanguines à partir des mégacaryocytes observée sur la cellule vivante.* Note de MM. **Jean-Paul Thiery** et **Marcel Bessis**, transmise par M. Albert Policard.

La technique de microcinématographie en accéléré et en contraste de phase a permis d'enregistrer les modalités de la libération *in vitro* des plaquettes par les mégacaryocytes.

La plupart des hématologistes s'est ralliée depuis une dizaine d'années

(1) G. Rozsa et R. W. G. Wyckoff, *Biochem. Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 334-339.
(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1430.

à l'hypothèse de J. H. Wright (1906) (¹) qui faisait dériver les plaquettes de la fragmentation du cytoplasme des mégacaryocytes. Cependant, malgré un grand nombre d'arguments favorables à cette hypothèse, on n'était pas jusqu'à présent parvenu à voir le phénomène sur le vivant. On se contentait de reconstituer la manière dont les choses se passaient à partir de l'observation des cellules fixées, coupées et colorées. L'examen à l'état frais, en fond noir, n'avait pas apporté de détails nouveaux. L'observation en contraste de phase sans aucune précaution spéciale de mégacaryocytes humains, avait par contre précisé deux points (²). On voyait à l'état vivant, dans le cytoplasme des mégacaryocytes, des plages de la taille des plaquettes et, d'autre part, certains aspects pris par les mégacaryocytes, *in vitro*, étaient très particuliers. Le pouvoir de ces cellules se cloisonnait en petites plages qui pouvaient faire penser à des plaquettes prêtes à se détacher. Mais, dans ces observations faites à la température

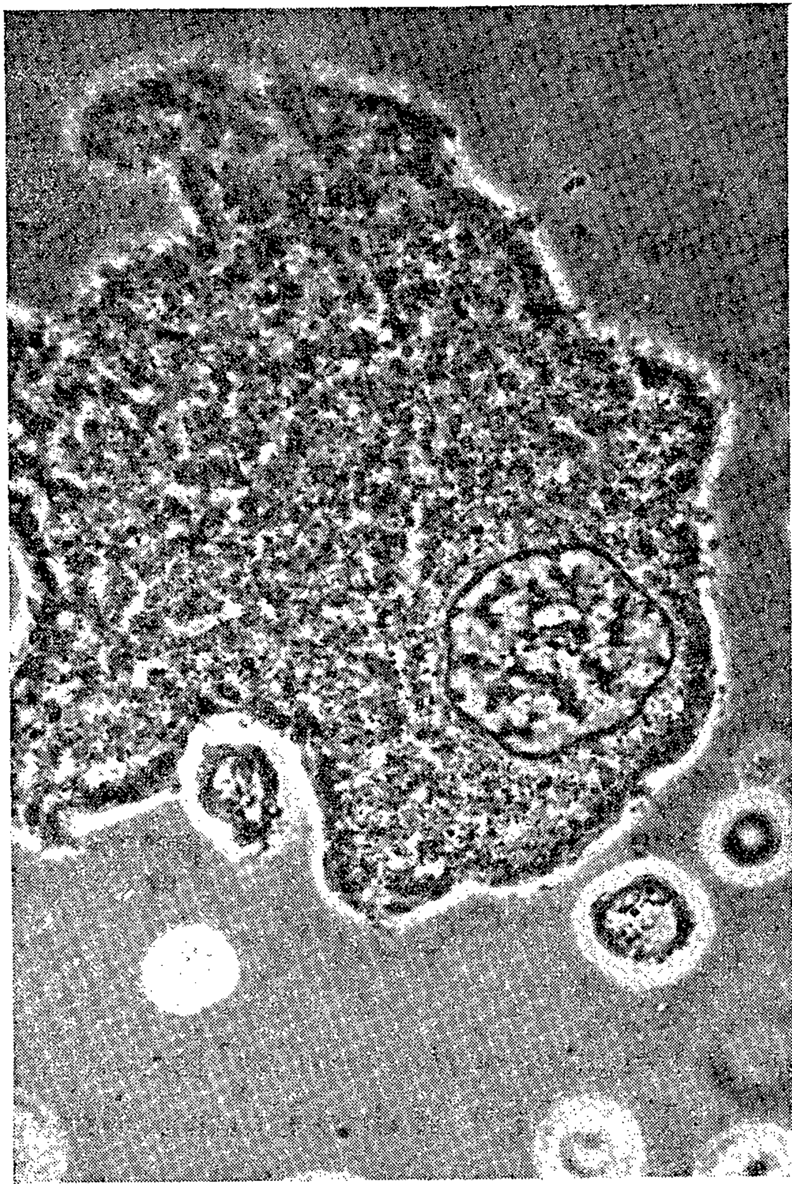


Fig. 1.

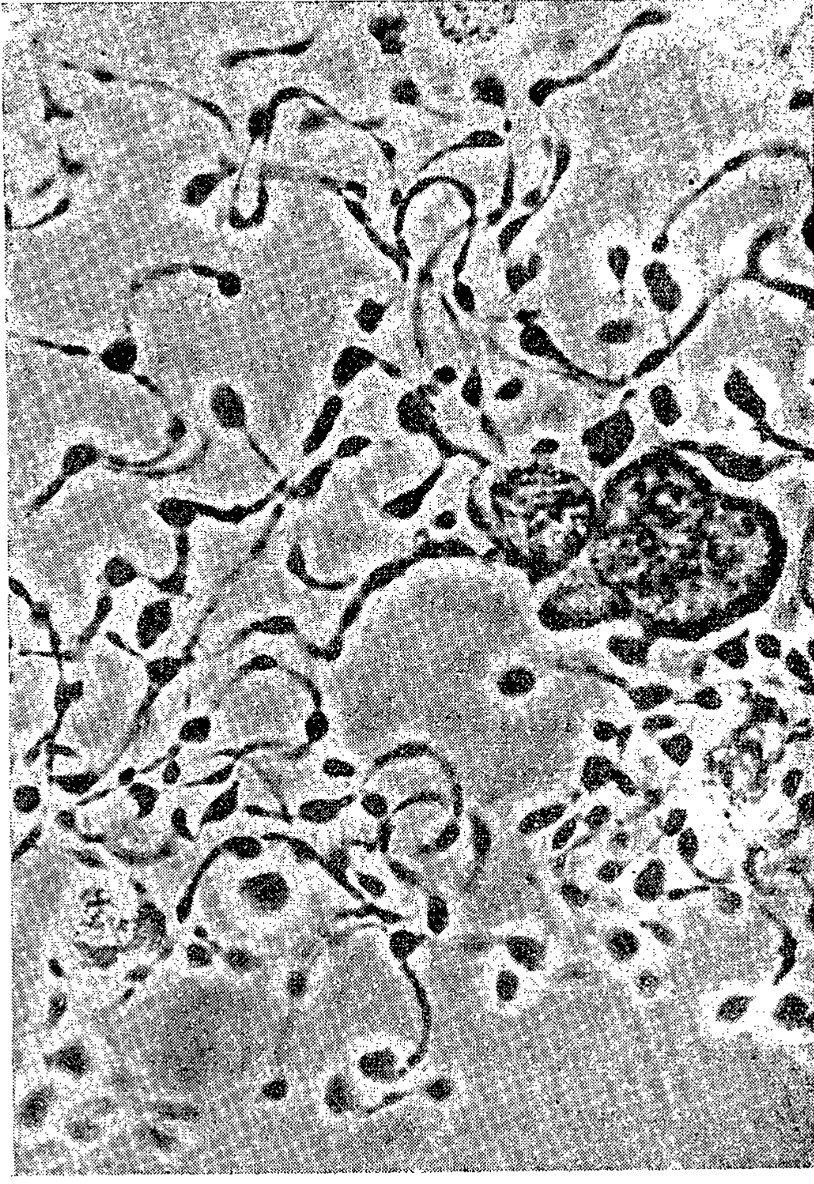


Fig. 2.

Fig. 1. — Mégacaryocyte thrombocytogène. Début de l'observation.
Fig. 2. — Même cellule, après 5 h à 37°C.

(¹) *Boston Med. Surg. J.*, 154, 1903, p. 643-647.
(²) M. Bessis, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 622-624.

du laboratoire et sur du matériel humain, la cellule à ce stade commençait à dégénérer.

Nous avons repris ces études avec quelques modifications; le matériel a été prélevé sur des animaux (Rat, Souris) immédiatement après le sacrifice. L'examen a eu lieu à 37°; il a été répété sur un très grand nombre de cellules au stade dit « thrombocytogène » et enregistré sur film à la cadence d'une image toutes les 4 s.

Les mégacaryocytes mûrs du Rat et de la Souris présentent une disposition particulière des plages qui sont censées représenter les futures plaquettes. Ces plages s'alignent en formant des rubans parallèles souvent concentriques, surtout nets à la périphérie cellulaire. Lorsque la préparation est maintenue à 37°, on voit ces rubans glisser les uns sur les autres, la cellule se déformer en poussant des protubérances, dans lesquelles s'engagent les extrémités de ces rubans. Ces expansions au nombre de 4 à 10, s'allongent et donnent bientôt à la cellule un aspect « en pieuvre » caractéristique. Le noyau devient pycnotique, tandis que ces bras de pieuvre s'allongent et se résolvent en un filament renflé à intervalles réguliers de 3 μ environ.

En général, le phénomène ne va pas plus loin; mais si l'on provoque alors quelques courants liquides en tapotant légèrement sur la lamelle, on voit que ces filaments se dispersent en petites masses qui ont l'aspect des plaquettes. Elles s'étalent spontanément sur le verre un peu plus loin, comme le font les plaquettes.

Ces images ont pu être retrouvées sur des frottis colorés au Giemsa. Il faut noter cependant que si ceux-ci sont faits immédiatement après le prélèvement, on ne voit que de grosses expansions avec des plages plaquettaires (images de Wright.) Ce n'est que si le frottis est fait après un séjour de quelques heures *in vitro*, dans de bonnes conditions que l'on retrouve les images caractéristiques que nous avons décrites et qui semblent apporter la preuve définitive de la naissance des plaquettes à partir des mégacaryocytes.

ENTOMOLOGIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur une phonocinèse de certains Acridiens à des signaux acoustiques synthétiques*. Note (*) de Mme **Marie-Claire Busnel** et M. **René-Guy Busnel**, présentée par M. Paul Portier.

Nous avons remarqué que lorsqu'on émet un signal acoustique de durée brève (de 0,1 à 1 s) de fréquence pure (entre 100 et 40 000 Hz) avec une intensité comprise entre 80 et 100 dB, par un ionophone ou une chambre de com-

(*) Séance du 19 décembre 1955.

pression, sur un Acridien, par exemple *Locusta migratoria* genre *solitaria*, race de Palavas (Remaudière), et que l'insecte ♂ ou ♀ est posé au sol, sans contention, on n'observe à l'œil aucune réaction de ce dernier, contrairement à ce que nous avons obtenu sur certains Acrididæ ([1]) ou Tettigoniidæ ([2]).

Par contre, si les pattes de l'insecte sont privées de point d'appui et qu'il soit isolé du sol et des supports, c'est-à-dire tenu par les ailes, par exemple à la main ou avec une pince, ou pendu par un fil, l'émission des mêmes signaux provoque une réaction très violente, synchrone avec le signal. Elle se manifeste par une forte agitation des pattes avec projection et extension et par des battements d'ailes allant jusqu'au vol continu. La différence de la réaction dans les deux cas, au sol et isolée du sol, amenait à penser à une inhibition due aux tarses.

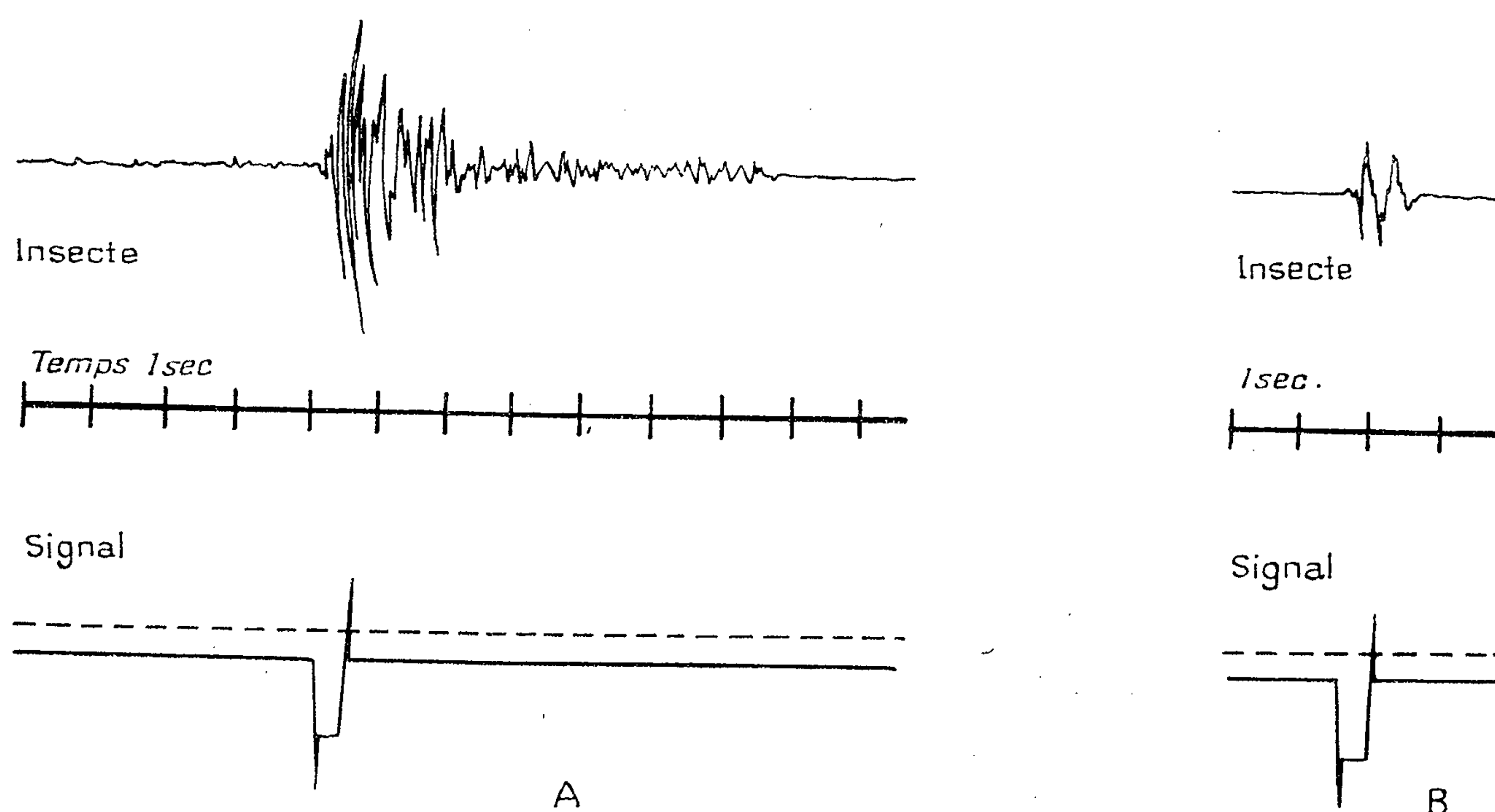


Fig. 1. — Réaction de *Schistocerca gregaria* à des sons purs (5000 Hz-100 dB).
A. Sans contact avec le sol. B. Pattes posées sur le sol.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé l'ectographe de Busnel et Pasquinelly ([3]), très sensible aux mouvements de faible amplitude. Nous avons ainsi obtenu des tracés, dont nous donnons ici deux exemples (*fig.* 1) qui montrent que la réaction de l'insecte posé au sol est inférieure en amplitude à la réaction de l'insecte sans contact avec le substratum, mais existe néanmoins.

Une telle réaction permet de tester la sensibilité acoustique de l'insecte en fonction des paramètres physiques des signaux émis, et d'obtenir une échelle de ces valeurs qui, théoriquement, devraient recouper celles de l'audition,

---

([1]) R.-G. Busnel et W. Loher, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1557.
([2]) R.-G. Busnel et B. Dumortier, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1587.
([3]) R.-G. Busnel et F. Pasquinelly, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 61-66.

telles qu'elles ont été partiellement indiquées par la méthode des potentiels d'action ([4]), ([5]).

Pour un certain nombre d'espèces d'Acridiens d'intérêt économique, les valeurs limites suivantes ont été obtenues.

Espèces.	Fréquences limites inférieures (Hz).	Intensité limite (dB).	Fréquences limites supérieures (Hz).	Intensité limite (dB).
L. migratoria [race de Palavas forme solitaire (R)]	150	80	35 000	75
			40 000	100
L. migratoria migratorioides (forme grégaire) (R. et F.) ([6])	150	80	35 000	80
			40 000	100
Nomadacris septemfasciata (SERVILLE)	100	80	16 000	90
			17 000	100
Schistocerca gregaria (FORSK)	100	90	16 000	90
			17 000	110

Les expériences ont été faites sur ♂ et sur ♀ sans qu'on n'ait noté de variations autres que celles des valeurs individuelles. Les essais ont été entrepris à des températures comprises entre 35 et 40° C et les résultats pour les limites supérieures sont à ± 1000 Hz. Le graphique donne un exemple des courbes obtenues en notant l'intensité minimum qui à chaque fréquence produit une réaction de l'insecte. Il est à noter que les réactions se produisent dans une gamme de fréquences beaucoup plus étalée que celle des stridulations des insectes; en effet, le spectre de *Locusta migratoria* s'étale de 4 à 15 kHz avec un maximum de 7 à 12 kHz. Il reste à signaler que si le signal acoustique se prolonge, l'insecte ne réagit qu'au début du signal, pendant une période de 10 à 25 s, après quoi il reste particulièrement apathique.

On a pu effectuer un grand nombre de signaux successifs (jusqu'à 20, 25), très brefs, de moins d'une seconde sans que se manifeste de phénomène de fatigue. Si l'on prolonge, l'insecte ne réagit plus, et il est nécessaire de prévoir un temps de repos plus long avant que la réaction ne réapparaisse. En espaçant les signaux de 30 s environ, les insectes réagissent normalement.

Sur des insectes âgés, ou avec des températures basses, l'ensemble de ces réactions est plus ou moins atténué et les excitations doivent être espacées de 2 à 3 min pour provoquer les réactions.

([4]) R.-J. PUMPHREY, *Proc. Roy. Soc. London*, 121, B, 1936, p. 18-27.

([5]) H. AUTRUM, *Z. verg. Physiol.*, 23, 1936, p. 332-373.

([6]) Le Docteur B. P. Uvarov (Directeur de l'Anti-Locust Research Center à Londres) nous a envoyé ces insectes.

Cette réaction n'est pas affectée par l'ablation successive de la tête ([7]), de l'abdomen, des pattes et des ailes, et ce, même sur des opérés de 46 h. La tête isolée peut même montrer des réactions d'antennes au signal, phénomène d'autant plus curieux que chez les Orthoptères, les organes tympaniques

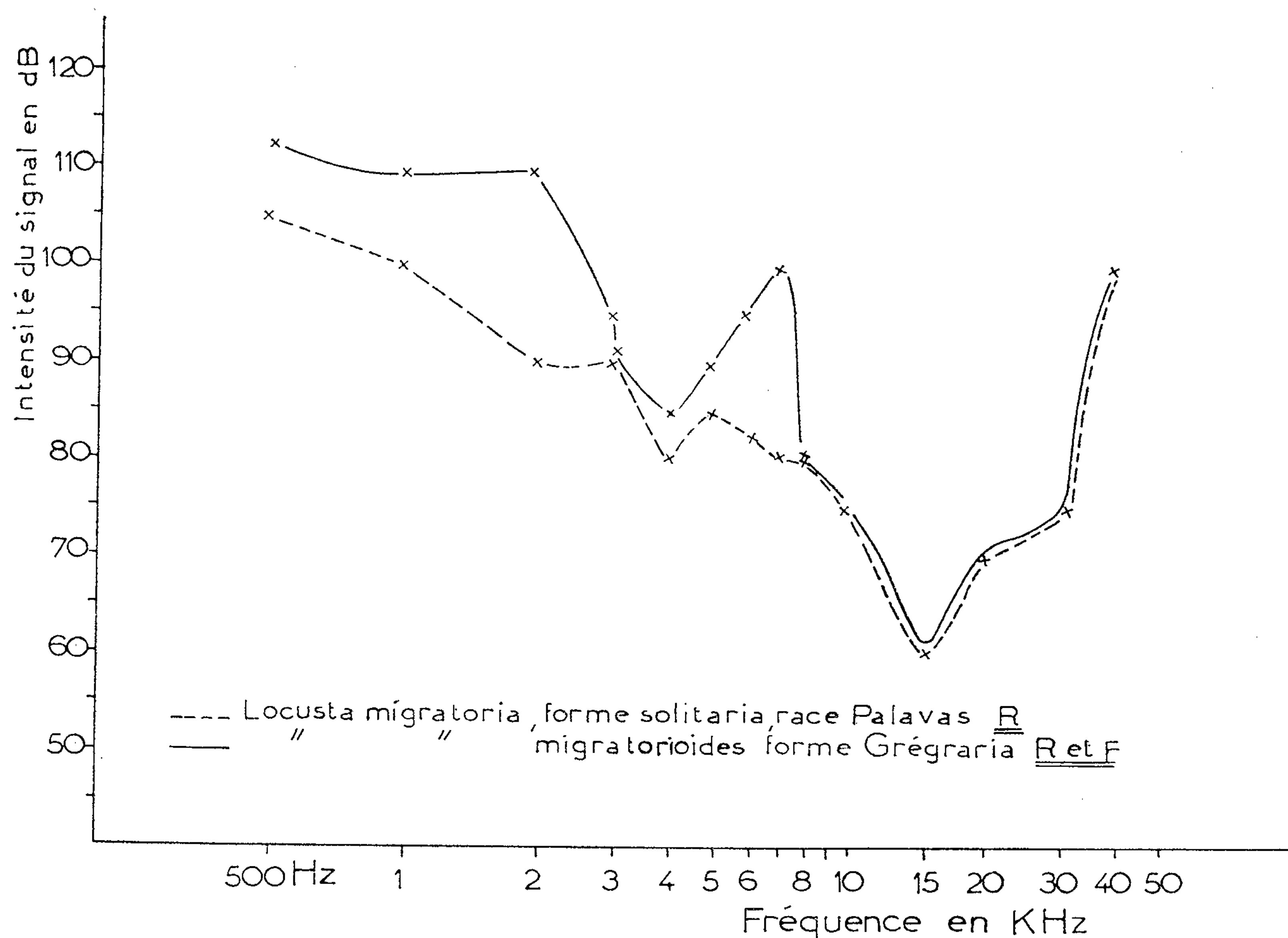


Fig. 2. — Courbe d'intensité minimum produisant à chaque fréquence une phonocinèse chez *Locusta migratoria.*

sont essentiellement localisés au segment thoracique. L'insecte décapité, cependant, réagit à chaque signal pendant une durée plus grande que lorsqu'il a son encéphale, ce qui tendrait à montrer que la réaction est partiellement contrôlée au niveau cérébroïde.

Nous pensons que cette réaction, qui est partiellement masquée lorsque l'insecte est posé, présente tous les caractères des phénomènes réflexes. Elle est apparemment inconsciente, de type clonique et synchrone au signal acoustique. Cette phonocinèse semble pouvoir présenter un certain intérêt pour l'attaque des insectes en vol.

([7]) Auger et Fessard ont signalé, les premiers, qu'*Acridium ægyptium* décapité présentait des réactions aux sons (*C. R. Soc. Biol.*, 99, 1928, p. 400).

BIOLOGIE. — *Localisation histochimique d'acétylcholinestérase dans l'adénohypophyse du Lapin.* Note de M. **Louis Dumont**, présentée par M. Robert Courrier.

Existence dans l'adénohypophyse du Lapin de cellules acétylcholinestérase positives. Ces cellules pourraient correspondre aux cellules basophiles β.

Pour localiser l'acétylcholinestérase, nous avons utilisé la technique histochimique de G. Koelle [1]. Nos recherches ont porté jusqu'à présent sur l'hypophyse de sept lapins, de souches et d'âges différents (1 jour à 18 mois). L'hypophyse est prélevée rapidement après la mort de l'animal provoquée par déchirure du bulbe, fixée 2 h environ dans du formol salé neutralisé et coupée à congélation. Les coupes sont recueillies dans le

Hypophyse de Lapin : méthode de Kœlle + hématoxyline de Harris.
Cellules acétylcholinestérase positives en noir.

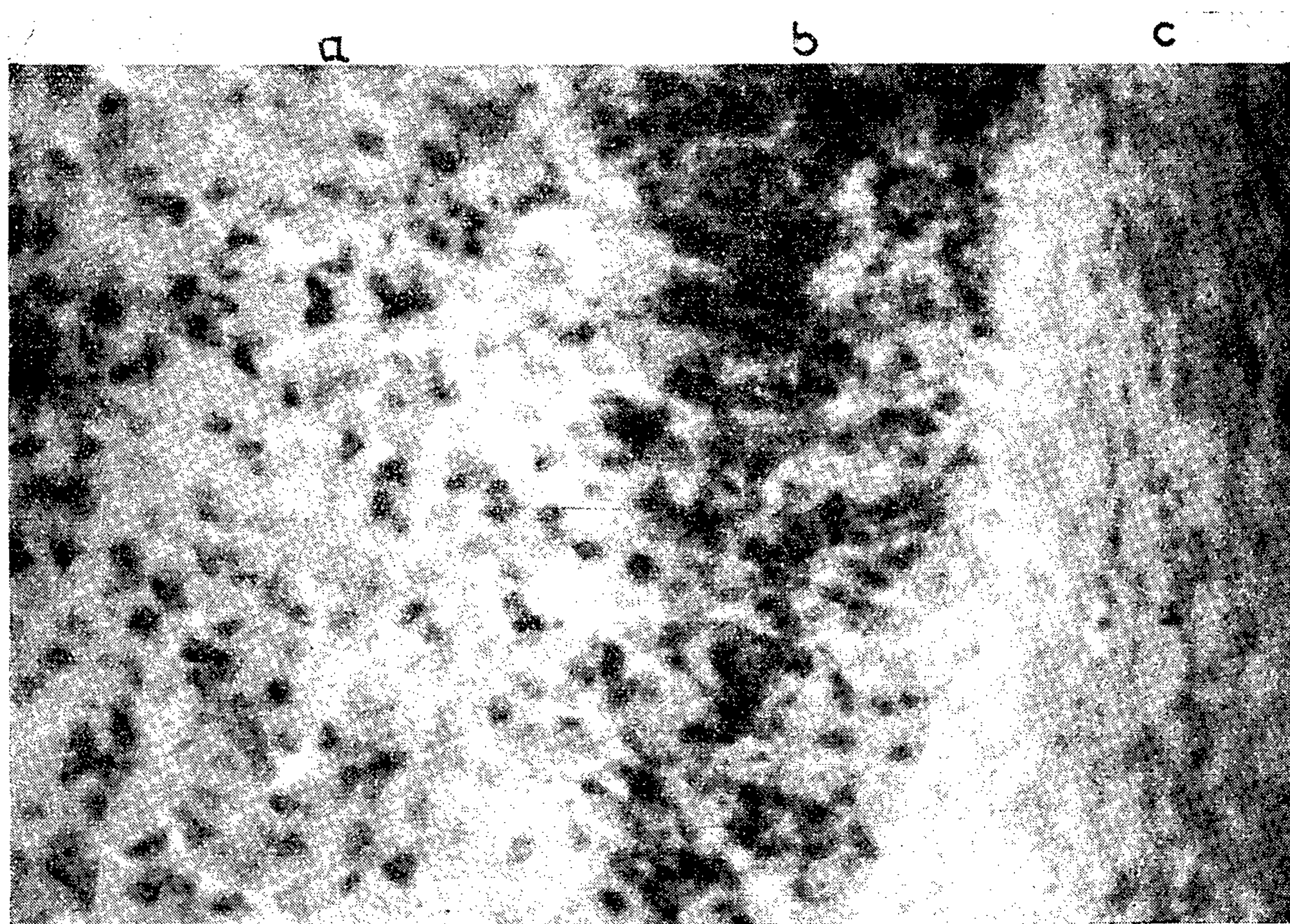


Fig. 1. — Vue topographique : *a. Pars Distalis*; *b. Pars Intermedia*; *c. Pars Nervosa.*

fixateur pendant quelques minutes, lavées rapidement à l'eau distillée et mises en incubation pendant 1 h à l'étuve à 37°. Coloration de fond à l'hématoxyline de Harris, montage à la glycérine gélatinée.

---

(1) *J. Pharm. experm. and Therap. U. S. A.*, 103, 1951, p. 153-171.

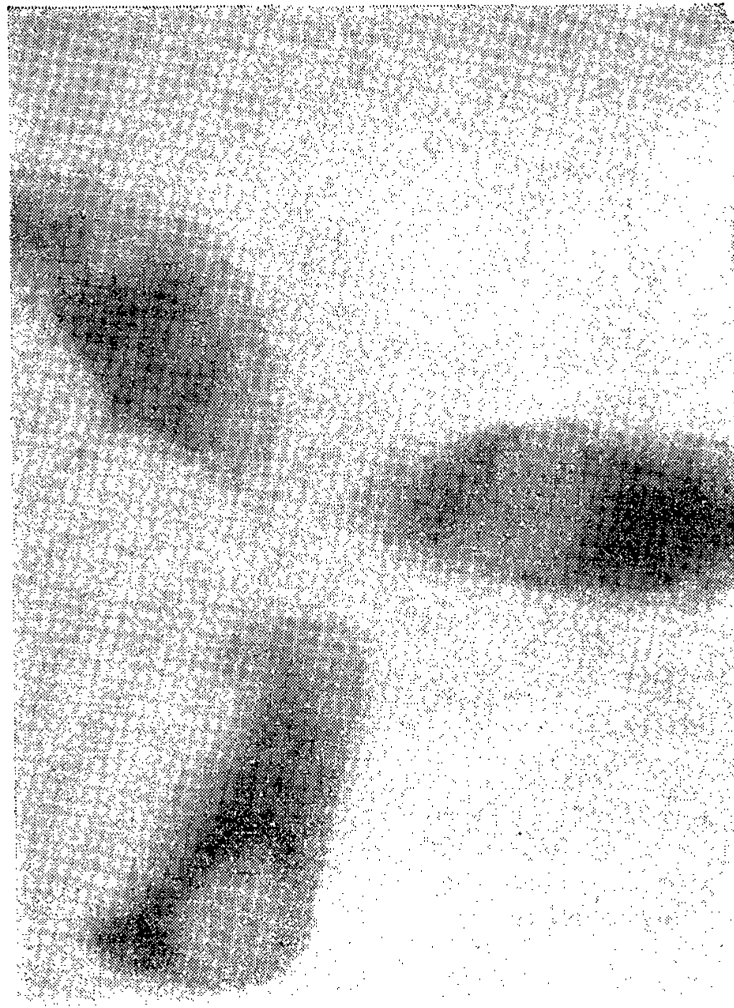


Fig. 2. — Cellules positives de la *Pars Distalis*.

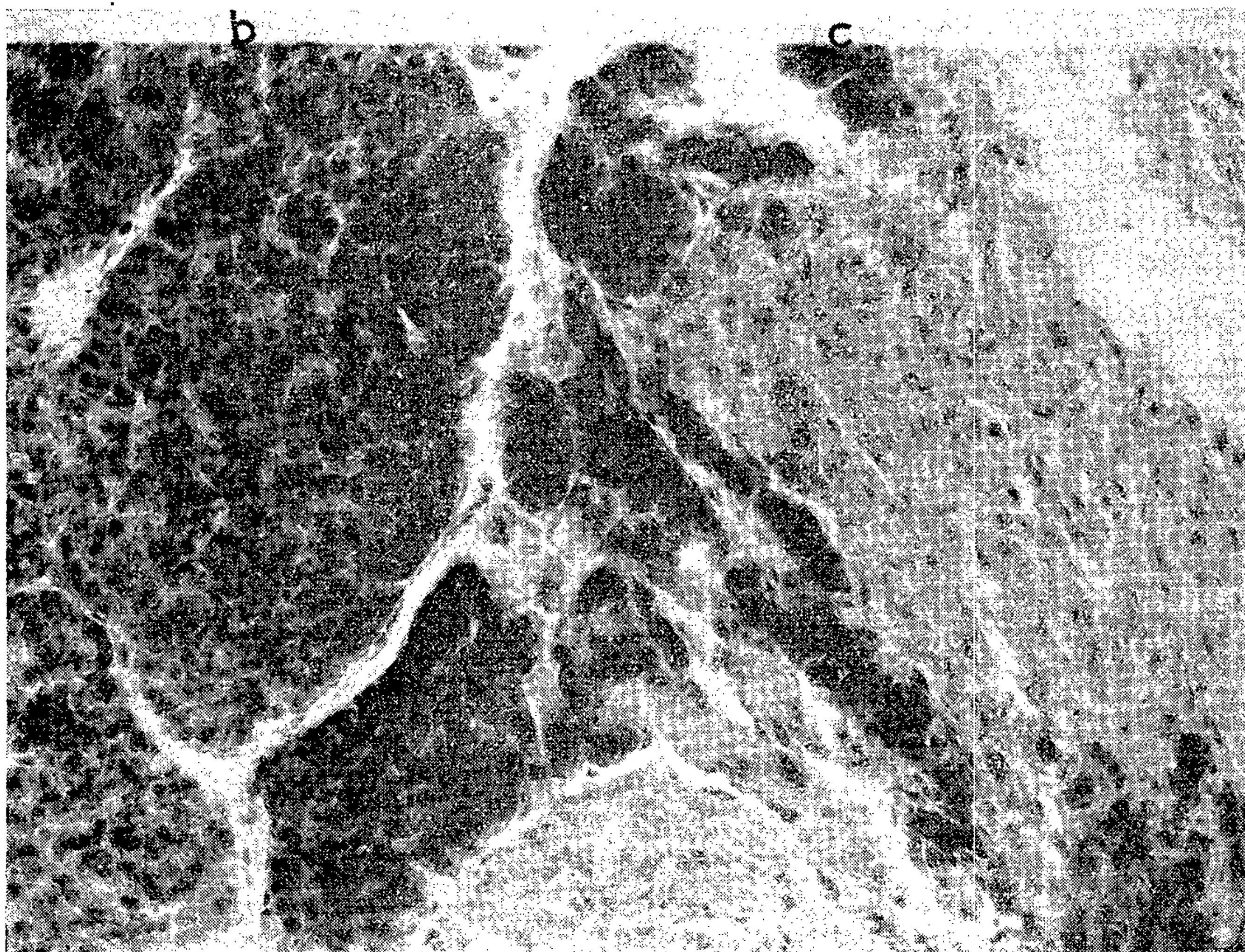


Fig. 3. — Pénétration de cellules positives de la *Pars Intermedia* (*b*) dans la *Pars Nervosa* (*c*).

Quel que soit l'âge de l'animal, nous avons mis constamment en évidence l'existence de cellules acétylcholinestérase positives. Il s'agit de cellules dispersées dans la *Pars Distalis*, groupées d'une manière beaucoup plus compacte dans la *Pars Intermedia* et qui semblent pénétrer dans la partie la plus antérieure de la *Pars Nervosa*. Dans tous les cas il s'agit d'une localisation intracytoplasmique; à l'exclusion du noyau. La réaction peut paraître plus intense à proximité immédiate du noyau dans ce qui serait la zone de Golgi.

Nous avons cherché à identifier ces cellules par comparaison avec des coupes colorées au Malory Azan et surtout par la méthode de Mac Manus. Les cellules acétylcholinestérase positives paraissent assez bien correspondre aux cellules Mac Manus positives très abondantes dans la *Pars Intermedia* et qui pénètrent sous la forme de traînées dans la partie la plus antérieure de la *Pars Nervosa* [2]. Il s'agirait donc de cellules basophiles β sans que nous ayons la certitude que toutes les cellules β soient dotées de cette activité enzymatique particulière.

La réaction positive en utilisant l'acétylthiocholine comme substrat dans la solution d'incubation est entièrement négative si on lui substitue de la butyrylthiocholine. Par contre, la réaction n'est pas sensiblement moins intense après une incubation préalable de 30 mn dans une solution à 10^{-7} M de di-isopropylfluorophosphate. Ces deux constatations semblent exclure une cholinestérase non spécifique.

Des investigations préliminaires nous ont permis de retrouver cette localisation d'acétylcholinestérase, toutefois moins intense, dans l'adénohypophyse des autres Mammifères étudiés : Cobaye et Chien. En ce qui concerne le Lapin, nous avons également trouvé dans la *Pars Nervosa* d'autres localisations d'acétylcholinestérase, de nature différente, mais nous ne les avons pas encore explorées de manière systématique.

Ces résultats encore fragmentaires, obtenus par voie histochimique, confirment et précisent l'existence d'acétylcholinestérase déjà mise en évidence par des méthodes biochimiques de dosage dans l'hypophyse et plus particulièrement dans l'adénohypophyse [3]. Il ne peut être question dans l'état actuel de nos recherches d'envisager la signification physiologique de cette localisation enzymatique particulière.

---

[2] M. Romieu, A. Stahl et R. Occelli, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 585; J. Racadot, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1269.

[3] N. Pasetto, *Arch. Fisiol. ital.*, 51, 1951, p. 33-40; *Arch. Fisiol. ital.*, 52, 1952, p. 1-6.

BIOMÉTRIE. — *Sur les allométries de croissance de divers organes et tissus chez le Lapin.* Note (*) de M. **Josef Hrachovec**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons montré que la courbe des poids relatifs des organes du Lapin présente, en fonction de l'âge, un *maximum* à une époque différente pour chaque organe. Ces maxima ne sont pas dus à des périodes de croissance, mais aux différences entre les vitesses de croissance des organes respectifs. Avec la formule allométrique on observe, au contraire, soit des allométries majorante ou minorante, soit une isométrie.

De nombreux travaux ont été publiés sur la croissance des divers organes et parties du corps en fonction de la masse corporelle mais rarement en fonction de l'âge de l'animal. Pour ce faire, on utilise fréquemment l'expression $y = bx^\alpha$, employée par E. Dubois ([1]) dans son étude des rapports entre le poids y du cerveau et le poids x du corps chez les animaux adultes d'espèces *différentes*. Cette expression est identique à la formule allométrique que J. S. Huxley ([2]) a employée dans son étude de la croissance des différentes parties du corps chez les individus d'une *même* espèce. Depuis, cette formule a donné lieu à de nombreuses discussions ([3]).

Dans une Note précédente ([4]) nous avons montré que la courbe des poids relatifs de divers organes et tissus du Lapin présente, en fonction de l'âge de l'animal, une partie ascendante, un *maximum* se situant à une époque de vie différente pour chaque organe et enfin une partie descendante.

Si l'on emploie la formule allométrique qui ne tient pas compte de l'âge de l'animal, cette régularité dans l'évolution des poids relatifs des organes n'apparaît plus; on observe, au contraire, une croissance « dysharmonique » positive (allométrie majorante) pour les mesures qui correspondent à la partie ascendante de la courbe des poids relatifs, suivie d'une croissance harmonique (isométrie) pour les mesures qui correspondent au maximum de cette courbe, puis d'une croissance dysharmonique négative (allométrie minorante) qui correspond à sa partie descendante.

En appliquant cette formule à l'expression de nos résultats (*fig.* 1 et 2) nous n'avons pas pu constater l'existence des discontinuités brusques, décrites par d'autres auteurs ([2]), ([6]) et qui témoigneraient du passage d'une période d'évolution des poids relatifs des divers organes et tissus, en particulier

---

(*) Séance du 4 janvier 1956.

([1]) *Bull. Soc. d'Anthropol.*, 8, (4e série), 1897, p. 337-376.

([2]) *Problems of Relative Growth.*, London, 1932.

([3]) S. Zuckerman, *Proc. Roy. Soc.*, B 137, 1950, p. 437-600.

([4]) J. Hrachovec, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 171.

([5]) C. M. Jackson, *Amer. J. Anat.*, 9, 1909, p. 199-265.

([6]) G. Teissier, *Actualités Sc. et Industrielles*, 95, Herman et Cie, Paris, 1934 *a*, *Ann. Physiol. Physicochim. biol.*, 10, 1934 *b*, p. 359-376.

de croissance à une autre. Nous considérons donc que ces différences l'existence de maxima se situant à des âges différents pour chaque organe, n'ont rien de commun avec des véritables périodes de croissance.

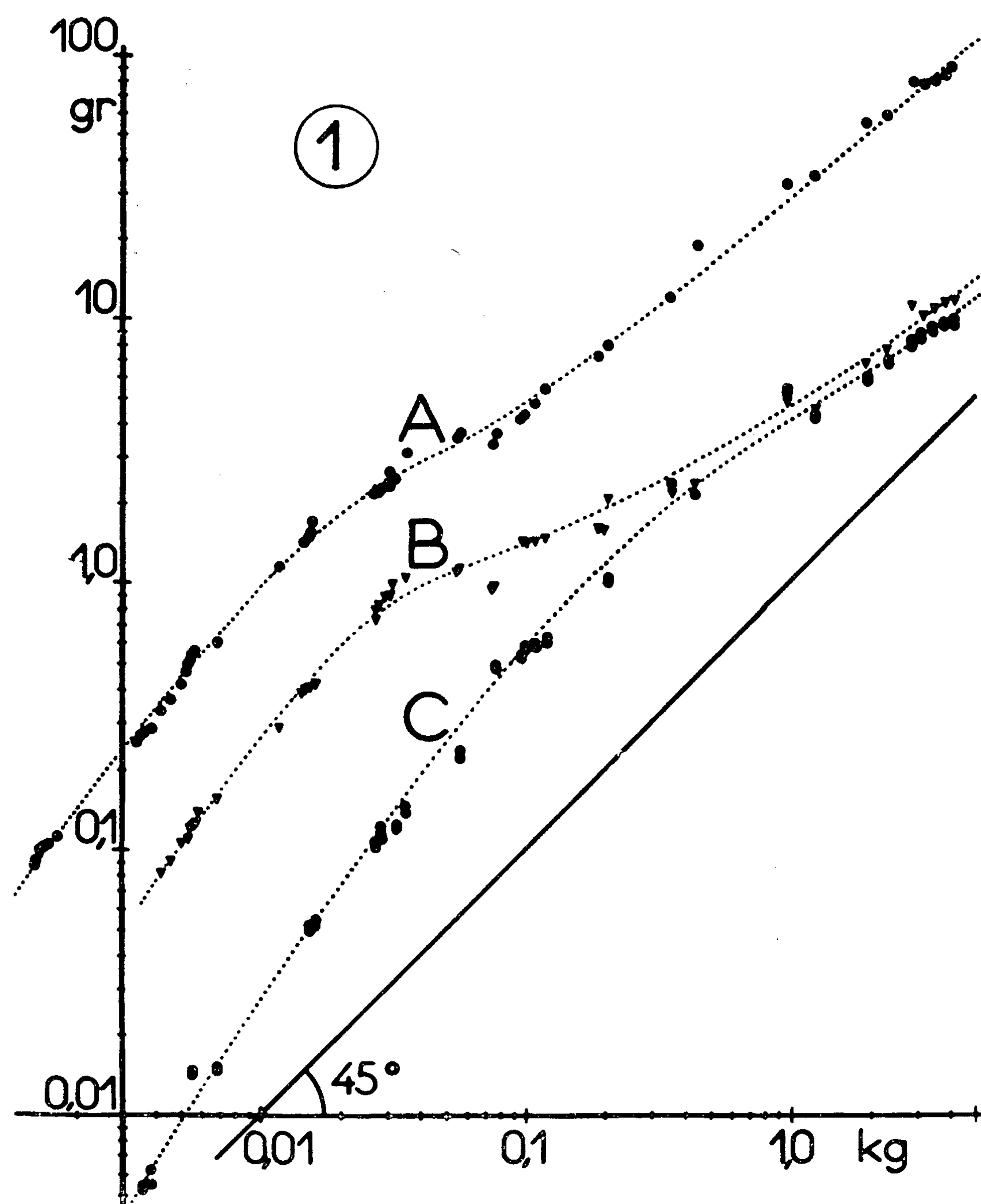


Fig. 1. — Application de la formule allométrique aux valeurs des figures 1, 2, 3, de la Note précédente ([4]) log du poids de l'organe en fonction du log du poids du corps pour : le foie (A), les poumons (B): les reins (C).

Comme les courbes des variations des poids absolus des organes et tissus en fonction du temps restent des courbes de croissance asymétriques en S, tout à fait superposables à la courbe de croissance de l'animal, nous considérons que les valeurs maxima des poids relatifs, se situant à des époques différentes suivant chaque organe ou tissu, sont simplement dues aux différences entre les vitesses de croissance de ces organes. En effet l'âge auquel le poids relatif

d'un organe atteindra son maximum, sera d'autant plus précoce que le poids absolu de l'organe s'approchera plus rapidement de sa valeur limite de l'âge

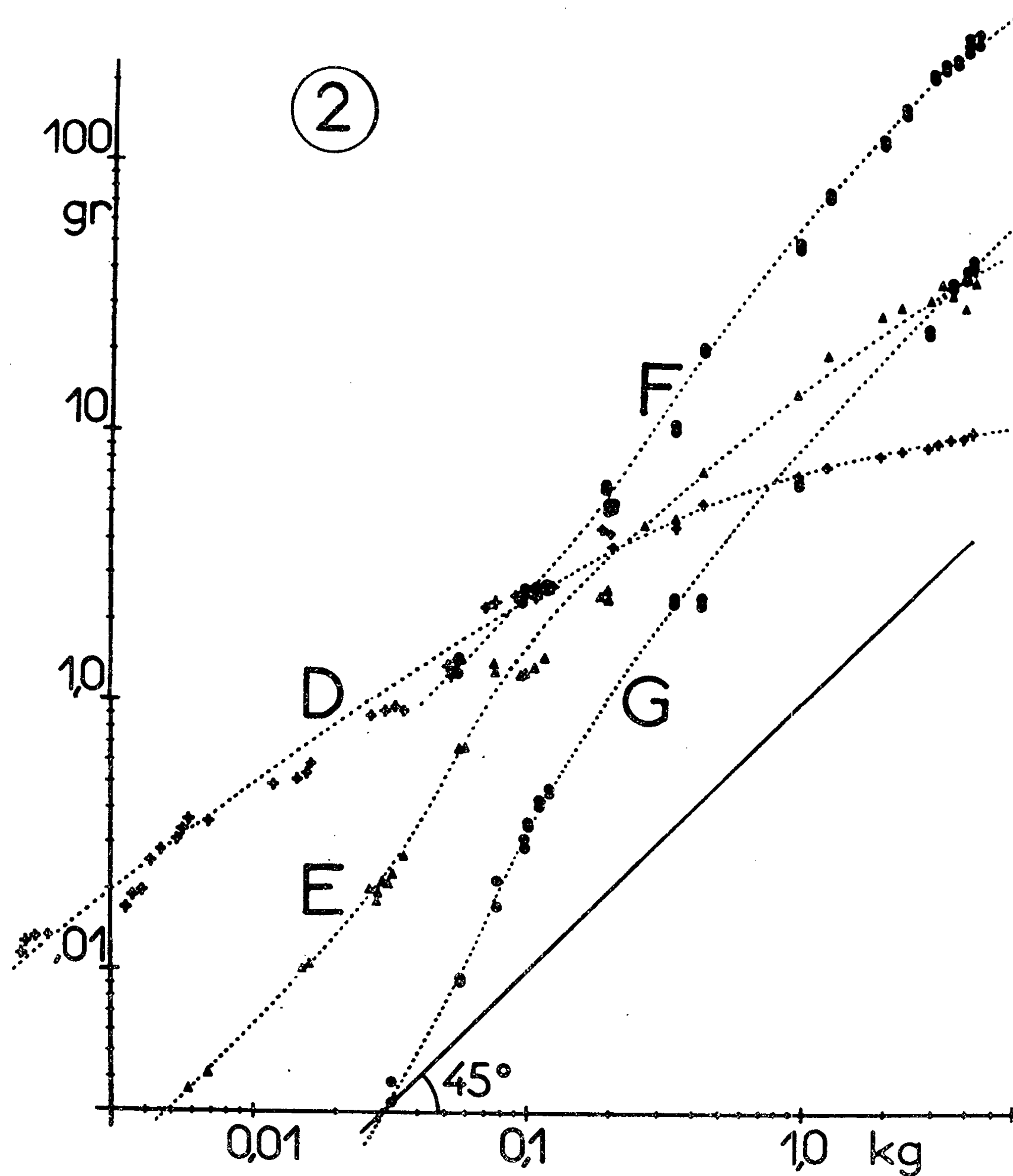


Fig. 2. — Log du poids de l'organe en fonction du log du poids du corps pour : le cerveau (D), l'estomac (E), le muscle (F) et le tissu adipeux périrénal (G). La droite, de pente 45°, traduit la croissance harmonique (isométrie) d'un organe hypothétique dont le poids relatif présenterait, durant toute la vie, une valeur constante de 1 °/₀₀ du poids du corps.

adulte. Cette considération nous fait penser qu'il s'agit là d'une règle générale de l'évolution spécifique des différents organes, tissus et parties du corps au cours de la vie de l'animal.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'uridine diphosphate glucose facteur de la synthèse de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique.* Note (*) de Mme **Daisy Tabone** et M. **Joseph Tabone**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons montré précédemment [1], [2] que *B. megatherium* synthétise l'ester glucosidique de l'acide anthranilique lorsqu'il se développe dans un milieu synthétique renfermant certains sucres et de l'acide anthranilique.

Nous définirons dans la présente Note le mécanisme de cette synthèse.

Synthèse de l'ester glucosidique par les germes non proliférants. — *B. megatherium* a été cultivé sur une gélose au bouillon de haricot saccharosé. Les cultures âgées de 20 h sont récoltées en présence d'eau distillée. Les germes sont lavés, puis mis en suspension dans un tampon citraté (pH 7 M/5). Les suspensions ainsi obtenues ont été additionnées de glucose (3 %), d'acide anthranilique (0,5 ‰), puis agitées dans des fioles d'Erlenmeyer, 4 h à 37°. Nous avons alors observé une synthèse relativement importante d'ester glucosidique. Cette synthèse exige une forte aération du milieu, en effet des suspensions additionnées des mêmes quantités de glucose et d'acide anthranilique ont été incapables de synthétiser l'ester lorsqu'elles ont été maintenues, le même temps, à la même température, dans des tubes à essai non agités. Nous mentionnons enfin que cette synthèse est inhibée par le fluorure de sodium et le dinitrophénol.

Synthèse de l'ester glucosidique par les lysats. — La suspension précédente a été lysée par la quantité de lysozyme nécessaire pour provoquer une lyse rapide et totale. Le lysat auquel on a ajouté de l'acide anthranilique (0,5 ‰) a été maintenu 1 h à 37°. Nous n'avons observé dans ces conditions aucune synthèse d'ester glucosidique. Nous avons répété la même expérience en ajoutant au lysat, en même temps que l'acide anthranilique de l'uridine diphosphate glucose [3] (1 ‰) nous avons alors observé une synthèse relativement importante d'ester dans le lysat ainsi traité. La synthèse est également importante si, dans l'expérience précédente, on substitue à l'uridine diphosphate glucose l'extrait de levure dont nous avons défini la préparation dans une Note précédente sur la biosynthèse des esters glucosidiques chez les végétaux supérieurs [4].

Le fluorure de sodium est sans effet sur cette synthèse. Celle-ci est, par contre, inhibée par le dinitrophénol et par l'acide iodoacétique.

(*) Séance du 4 janvier 1956.

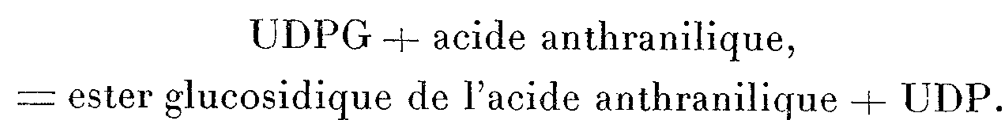
[1] J. Tabone et D. Tabone, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1916.

[2] J. Tabone et D. Tabone, *Bull. Soc. chim. Biol.*, 36, 1954, p. 561.

[3] Commercial.

[4] D. Tabone, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1521.

Discussion. — L'*uridine diphosphate glucose* (UDPG) est bien le facteur de la synthèse de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique. Cette synthèse se ferait selon la réaction (I) :



L'ester glucosidique de l'acide anthranilique se formerait ainsi selon un mode qui rappelle la formation des glucuronides à partir de l'uridine diphosphate de l'acide glucuronique ([5]), ([6]).

L'UDPG ne préexisterait pas dans les germes au moment de leur récolte, mais serait synthétisé par ces germes lorsqu'ils sont agités en présence de glucose. Nous pouvons supposer que, dans les suspensions agitées en présence de glucose et d'acide anthranilique, l'UDPG au fur et à mesure de sa formation est, en partie ou en totalité, dévié de son métabolisme normal pour synthétiser l'ester glucosidique de l'acide anthranilique.

La réaction (I) n'étant pas inhibée par le fluorure, il est probable que celui-ci inhibe la synthèse de l'ester glucosidique dans les suspensions agitées, parce qu'il inhiberait, en fait, la synthèse de l'UDPG. L'inhibition de la réaction (I) par le dinitrophénol est difficile à expliquer : nous pouvons supposer que cette substance entre en compétition avec l'acide anthranilique pour former à partir de l'UDPG un glucoside.

L'*enzyme* qui catalyse la réaction (I) préexiste dans les germes cultivés sur milieu saccharosé. Cet enzyme est sensible à l'action de l'acide iodoacétique, il est donc possible qu'il possède des fonctions « SH » qui interviennent nécessairement dans la réaction (I).

Il importe de savoir si tous les esters glucosidiques se forment selon le même mécanisme chez les divers organismes vivants capables d'en réaliser la synthèse.

GÉNÉTIQUE. — *Recombinaison génétique et mutants de fertilité chez* Escherichia coli. Note de MM. **François Jacob** et **Élie L. Wollman**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les recombinants sélectionnés dans les croisements usuels $F^+ \times F^-$ semblent, d'après les résultats des tests de fluctuation, être le fait de mutants apparus spontanément dans les cultures de bactéries F^+. Ces mutants, Hfr pour les caractères considérés, peuvent être isolés par sélection indirecte. Ils diffèrent entre eux par les caractères qu'ils transmettent, ainsi que par l'ordre dans lequel ce transfert se produit.

Chez *Escherichia coli* K 12, la recombinaison génétique correspond à un

(5) Storey et Dutton, *Biochem. J.*, 59, 1955, p. 279.
(6) Smith et Mills, *Biochim. Biophys. Acta*, 15, 1954, p. 386.

transfert de caractères de bactéries donatrices à bactéries réceptrices ([1]). Dans les croisements usuels entre bactéries F^+méthionine$^-$(M^-) streptomycino-sensibles (S^s) et F^-thréonine$^-$(T^-) leucine$^-$(L^-) S^r, les recombinants $T^+L^+M^+$ ou $T^+L^+S^r$ (transfert de T^+L^+) apparaissent avec une fréquence d'environ 10^{-5} à 10^{-6}. A partir de bactéries F^+, on a isolé des souches Hfr (haute fréquence de recombinaison) qui transfèrent les caractères T^+L^+ avec une fréquence 10^3 à 10^4 fois plus élevée ([1]), ([2]). On peut se demander si la faible fréquence de recombinaison caractéristique des croisements $F^+ \times F^-$ correspond à une probabilité faible mais *égale pour chaque bactérie* F^+ de transférer les caractères sélectionnés ou si, au contraire, une *fraction faible de la population* F^+ est capable d'effectuer ce transfert avec une efficacité élevée. En d'autres termes, les recombinants observés sont-ils ou non le fait de rares mutants Hfr apparus dans la population F^+? Ce problème n'est pas différent de celui de l'origine des bactéries résistantes à un agent antibactérien et peut être étudié par des méthodes analogues.

1° *Test de fluctuation* ([3]). — La méthode consiste à croiser une même suspension de bactéries F^-, d'une part avec plusieurs échantillons d'*une même culture* de bactéries F^+ et d'autre part avec des échantillons provenant de *plusieurs cultures* de la même souche F^+, puis à analyser la variance des nombres de recombinants formés dans les deux cas. Les résultats d'une telle expérience (tableau) montrent que la variance est beaucoup plus élevée que la moyenne pour les recombinants $T^+L^+S^r$ formés par des cultures différentes de bactéries F^+, alors qu'elle est du même ordre de grandeur que la moyenne pour les recombinants $T^+L^+S^r$ formés par différents échantillons d'une même culture. C'est le résultat que prédit l'hypothèse de rares mutations $F^+ \rightarrow$ Hfr.

Il semble donc que l'ensemble des recombinants $T^+L^+S^r$, formés dans un tel croisement $F^+ \times F^-$ soit le fait de mutants de fertilité, Hfr pous les caractères considérés, apparus dans la population de bactéries F^+. L'analyse génétique des recombinants obtenus dans cette expérience montre que les *caractères non sélectionnés* (fermentations de glucides et résistances à certains agents antibactériens) provenant du parent F^+ se retrouvent avec la même fréquence parmi les recombinants $T^+L^+S^r$ formés par des échantillons différents d'une *même culture* de bactéries F^+; elle varie au contraire de façon considérable parmi les recombinants $T^+L^+S^r$ formés par des échantillons provenant de *cultures différentes* de la souche F^+. Les mutants Hfr, capables de transmettre les caractères T^+L^+ peuvent donc appartenir à des types différents.

2° *Isolement des mutants* Hfr *par sélection indirecte* ([4]). — La méthode consiste

([1]) W. Hayes, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 18, 1953, p. 75.

([2]) L. Cavalli, *Boll. Ist. sierot. Milano*, 29, 1950, p. 1.

([3]) S. E. Luria et M. Delbruck, *Genetics*, 28, 1943, p. 491.

([4]) J. et E. Lederberg, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 399.

à répliquer, à l'aide d'un tampon de velours, une culture de bactéries F^+ d'un milieu gélosé complet à un milieu gélosé sélectif ensemencé avec des bactéries F^-. On repère sur la boîte initiale, les zones ayant produit des recombinants et, par enrichissements successifs, on isole des clones mutants capables de transférer aux bactéries F^- les caractères correspondant à la sélection choisie.

	Échantillons provenant de cultures indépendantes.		Échantillons provenant de la même culture.
	Bactéries F^+ par tube $\times 4,8.10^6$	Recombinants $T^+L^+S^r$ par 0,15 ml de chaque tube	Recombinants $T^+L^+S^r$ par 0,15 ml
Nombre minimum par tube...	55	1	10
» maximum par tube...	82	116	23
Moyenne....................	67,90	15,30	16,33
Variance....................	45,77	351,54	13
χ^2........................	33,3	1105	12
P........................	$>0,1$	$<0,01$	0,6

Un milieu synthétique contenant une concentration limitante de méthionine (0,2 μg/ml) est ensemencé avec des bactéries $F^+M^-S^s$ à raison de 250 bactéries/ml. La moitié de cette suspension est répartie dans 50 tubes à raison de 1,2 ml/tube, l'autre moitié conservée dans une fiole. Tubes et fioles sont placés à 37° jusqu'à l'arrêt de la croissance. Des échantillons de 0,15 ml provenant des tubes et de la fiole sont mélangés à un excès (10^8) de bactéries $F^-T^-L^-S^r$. Après 1 h à 37°, on étale sur milieu sélectif et l'on dénombre les recombinants $T^+L^+S^r$.

A partir des cultures différentes de l'expérience de fluctuation, on a ainsi isolé différents types de Hfr tous capables de transmettre T^+L^+. A partir d'autres cultures des mêmes bactéries $F^+M^-S^s$, on a isolé d'autres mutants Hfr capables de transmettre les caractères les plus divers. Ces différents types de mutants Hfr diffèrent entre eux, non seulement par les caractères génétiques qu'ils sont capables de transmettre, mais aussi par l'*ordre* ([5]) selon lequel ces caractères sont transmis. La probabilité d'isoler un mutant Hfr correspondant à une colonie de recombinants est très élevée et varie selon la sélection choisie (1/10 à 1). Il n'y a donc pas de raison de supposer que les caractères transmis à *basse fréquence* (croisement $F^+ \times F^-$ ou Hfr $\times F^-$), puissent l'être autrement que par l'intermédiaire de mutants, Hfr pour ces caractères.

Il a été démontré que, dans un croisement Hfr$\times F^-$, les caractères génétiques sont transmis de bactéries donatrices à bactéries réceptrices selon un ordre déterminé ([5]). L'hypothèse a été avancée que seuls sont transmis les caractères situés entre l'origine O et un point de rupture préférentiel R, situé

([5]) E. L. Wollman et F. Jacob, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2449.

au-delà de *galactose$_b$* dans la souche Hfr de Hayes, plus proche de O qu'aucun des autres caractères génétiques localisés, chez les bactéries F^+ ([6]). Les expériences rapportées ici indiquent que :

1° les recombinants possédant des caractères situés *au-delà* de R sont le fait de mutants chez lesquels R occupe une position différente;

2° les mutants Hfr, qui diffèrent entre eux par les caractères qu'ils peuvent transférer ainsi que par l'ordre dans lequel s'effectue ce transfert, sont probablement la conséquence de réarrangements chromosomiques tels que translocations, inversions, etc.

Ces résultats expliquent en partie les difficultés auxquelles on s'est heurté pour établir la carte génétique d'*E. coli* K 12 ainsi que les différences observées dans la « fertilité » de différentes souches F^+ croisées avec une même souche F^-. Les fréquences relatives avec lesquelles les différents caractères apparaissent parmi les recombinants dépendent en effet :

1° de la fréquence relative d'apparition des différents mutants Hfr dans une population F^+;

2° de la structure chromosomique de ces différents mutants;

3° du processus d'intégration ([6]) des segments génétiques transmis.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action d'un extrait de cordon ombilical humain (riche en mucopolysaccharides) sur des solutions de collagène* A. Note de MM. **Robert Fauve, Albert Delaunay** et Mlles **Suzanne Bazin** et **Michelle Hénon**, transmise par M. Gaston Ramon.

Les constituants de l'extrait de cordon se combinent avec le collagène A en donnant un réseau fibrillaire. Les auteurs étudient les conditions qui président à cette réaction.

En 1933, *E. Fauré-Frémiet* est parvenu à précipiter un collagène acido-soluble (collagène A de *Nageotte*) en ajoutant à une solution de cette protéine un acide chondroïtine-sulfurique ([1]). De 1952 à 1955, plusieurs auteurs ont étudié au microscope électronique des fibrilles dont la formation avait été déterminée par le contact d'un collagène également acido-soluble avec divers mucopolysaccharides (acide hyaluronique, acide chondroïtine-sulfurique, héparine) ([2]). Une étude systématique des conditions qui

---

([6]) F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2566.

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, 113, 1933, p. 715.

([2]) J. Gross, J. H. Highberger et F. O. Schmitt, *Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.*, 80, 1952, p. 462; Th. G. Morrione, *J. Exp. Med.*, 96, 1952, p. 107; S. F. Jackson et J. T. Randall, in «*Nature and Structure of Collagen*», un vol., Londres, 1953, p. 181; etc.

président, *in vitro*, aux interactions entre collagène et mucopolysaccharides d'origine animale continue cependant de faire défaut. Nous l'avons entreprise. Voici, brièvement exposés, nos résultats :

MATÉRIEL UTILISÉ. — 1° COLLAGÈNE. — Comme pour nos précédentes recherches ([3]), nous avons eu recours au collagène A de *Nageotte*.

2° EXTRAIT DE CORDON OMBILICAL HUMAIN. — *a. Préparation.* — Des cordons frais sont découpés en fragments de 1 cm de long, lavés soigneusement à l'eau physiologique de façon à les rendre exsangues, enfin chauffés 15 mn à 100° dans de l'eau distillée, ajustée à pH 4,5 par de l'acide trichloracétique. Le chauffage terminé, le liquide est rejeté et les fragments de cordon (100 g) sont mis à macérer dans 200 ml d'une solution très diluée d'acide trichloracétique (pH : 4,5) pendant 48 h à + 4°. A ce moment, décantation. Le liquide obtenu, dont le pH naturel est de 7 environ, est ajusté à pH 4,3 par l'acide trichloracétique. Il est désormais prêt à être utilisé.

b. Caractères physicochimiques. — Solution limpide, incolore. Résidu sec : 0,17 mg/ml. On y trouve à la fois des mucopolysaccharides (selon toute vraisemblance, de l'acide hyaluronique et de l'acide chondroïtine-sulfurique) des protéines et (sans doute) des acides nucléiques.

OBSERVATIONS. — Quant à 1 ml d'une solution standard de collagène A (1 mg/ml) on ajoute 1 ml de l'extrait de cordon tel que nous venons de le définir, on observe rapidement la formation, au sein du tube, d'un *précipité fibrillaire dans un liquide non visqueux*. Par centrifugation, on recueille une masse collante. Au microscope optique, le précipité apparaît formé de torsades de fibrilles.

1. CONDITIONS D'APPARITION DE LA RÉACTION. — *a. Rôle de la concentration des produits en présence.* — La réaction la plus nette est obtenue quand on mélange la solution de collagène A (préparation standard) diluée au 1/2 et l'extrait de cordon non dilué. Effectivement, toutes les expériences dont nous allons parler à présent ont eu lieu avec un extrait de cordon ombilical humain non dilué et une solution de collagène dilué au 1/2 (mélanges, en tubes, à parties égales).

b. Rôle du pH. — Des précipitations collagène-extrait de cordon ont pu être obtenues dans des limites larges de pH ; exactement de pH 2,3 à pH 9,6.

c. Rôle de la chaleur. — Un chauffage à 80° pendant 30 mn diminue très nettement le pouvoir précipitant de l'extrait de cordon. Mis en présence d'une solution de collagène qui a été chauffée 3 mn à 42°, l'extrait de cordon normal ne donne plus qu'un précipité amorphe, et celui-ci se forme lentement.

2. PREUVES D'UNE COMBINAISON ENTRE LE COLLAGÈNE DISSOUS ET LES PRINCIPES CONTENUS DANS L'EXTRAIT DE CORDON. — *a. Coloration.* — Le précipité formé par un mélange d'extrait de cordon et d'une solution de collagène est maintenu pendant 10 mn dans 25 ml de formol neutralisé à 10 %, puis il est lavé à l'eau distillée. Gardé finalement dans cette eau, il est traité par 15 gouttes de bleu de toluidine en solution alcoolique (0,1 g de bleu dans 100 ml d'eau alcoolisée à 1 %). Temps de contact : 5 mn. Le précipité est alors repris et mis dans un nouvel échantillon d'eau distillée : *il a une teinte rouge violet*.

b. Épuisement de l'extrait de cordon par le collagène. — Après formation d'un précipité collagène-cordon, le liquide surnageant est concentré 10 fois. Dans ce liquide, on retrouve, par examen chimique, tous les constituants du cordon mais *en quantité très faible*.

([3]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 826 et 907.

c. Recherche, après hydrolyse, des constituants de l'extrait de cordon dans le précipité cordon-collagène. — Réaction + pour les oses, les acides uroniques, la glucosamine, SO_4H_2, phosphore et pentose (acides nucléiques). Donc, le précipité cordon-collagène contient tous les constituants de l'extrait de cordon décelés par nous (en proportion faible, il est vrai).

3. Stabilité de la combinaison extrait de cordon-collagène. — *a. Influence de la chaleur.* — Après chauffage (3 mn) à 47°, le précipité cordon-collagène présente l'aspect et les propriétés d'une masse élastique (conséquence d'une contraction du collagène). Hydrolysé, il donne les réactions chimiques caractéristiques de l'extrait de cordon. La chaleur n'a donc pas dissocié la combinaison cordon-collagène.

b. Influence des modifications du pH. — Le précipité reste inaltéré (autrement dit, il ne se dissout pas) quand il est mis dans des milieux dont le pH est supérieur à 2 et inférieur à 11,5.

c. Influence exercée par des agents capables de dissocier les liaisons hydrogène. — Le précipité cordon-collagène se dissout dans les milieux suivants : INa, 1,17 M; *salicylate de* Na, 0,427 M; *formamide*; BrLi, 0,427 M, Cl_2Ca, 0,6 M et toutes dilutions jusqu'à 0,05 M.

d. Action de diverses enzymes. — Des précipités cordon-collagène sont placés dans 2 ml de *toxine perfringens* ou de *toxine histolytique* (riches en collagénases) ou dans 2 ml d'hyaluronidase testiculaire (50 unités). *Résultats.* — Action nulle (dans nos conditions d'expérience) de l'hyaluronidase; action très nette (dissolution du précipité) des deux toxines, surtout de la toxine histolytique, la plus riche effectivement en collagénase.

Ces résultats seront complétés et discutés dans un Mémoire à paraître.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 JANVIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Variations de la contre-pression due à un étranglement optimum.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

La valeur moyenne de la contre-pression est toujours inférieure à $z_m = r_0 - p_0$ et l'écart devient très important pour les fortes valeurs de p_0.

Dans une Note récente (¹), nous avons calculé, dans l'hypothèse d'une contre-pression constante due à un étranglement optimum, la valeur z'_m de la montée du plan d'eau consécutive à une fermeture complète instantanée du débit maximum Q_0 et montré qu'elle était inférieure à la montée z_m, calculée en tenant compte de la contre-pression réelle.

Pour mieux interpréter ce résultat, nous avons calculé pour diverses valeurs de p_0 allant de o à 1, en fonction de z, d'une part, et de t', d'autre part, les valeurs de la contre-pression

$$y = r + z$$

freinant le mouvement de l'eau dans le canal d'amenée pendant la première montée.

Les courbes (z, y) obtenues sont reproduites sur la figure 1.

Comme on le voit, la contre-pression y est loin d'être constante dès que p_0 prend une valeur appréciable, et les écarts deviennent très importants quand p_0 dépasse 0,5 et tend vers 1 : dans ce dernier cas, on observe même que, pendant une partie de la montée, la contre-pression devient négative et substitue donc une aspiration à l'effort de freinage

Le résultat mis en évidence dans notre précédente Note, c'est-à-dire le fait que z'_m et l'étranglement correspondant r'_0 sont respectivement inférieurs à z_m

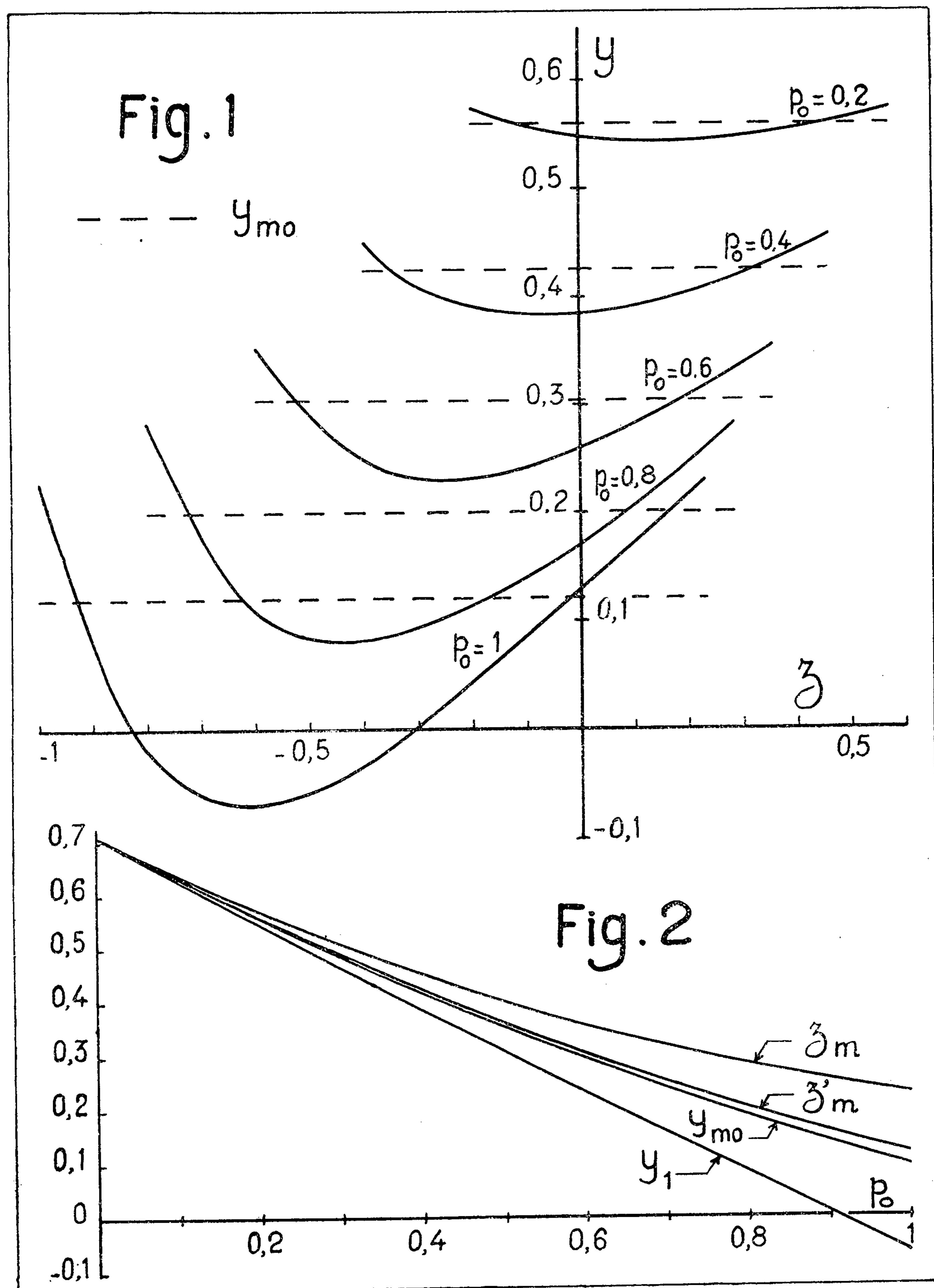
---

(*) Séance du 9 janvier 1956.

(¹) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1009.

et r_0, s'interprète parfaitement : la contre pression réelle $y = r + z$ demeure constamment inférieure aux deux valeurs égales $r_0 - p_0$ et z_m qu'elle possède respectivement au début et à la fin de la montée.

A partir des courbes (t', y), nous avons évalué au planimètre la contre



pression moyenne y_{m0} et la contre pression minimum y_1 correspondant aux divers p_0 : les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau et correspondent aux courbes de la figure 2.

p_0	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
z_m	0,707	0,575	0,455	0,355	0,284	0,23
y_{m0}	0,707	0,558	0,417	0,294	0,19	0,095
y_1	0,707	0,543	0,383	0,23	0,08	−0,07

On observe que z'_m est toujours supérieur à y_{m0} mais diffère peu de celui-ci. On remarque, d'autre part, l'écart très important qui existe, pour les forts p_0, entre la valeur moyenne y_{m0} de la contre pression et le maximum z_m de celle-ci : pour $p_0 = 1$, y_{m0} est 2,42 fois plus petit que z_m.

Cette étude montre que le freinage dû à l'étranglement optimum est loin d'atteindre toute l'efficacité que laisse supposer l'hypothèse d'une contre pression constante : la valeur $z_m = r_0 - p_0$ représente bien la pression maximum qu'aura à supporter le canal d'amenée, mais la contre pression moyenne est, en fait, très inférieure à ce maximum, pour les forts p_0.

GÉOLOGIE. — *Observations géologiques sur le chaînon du Monte del Chiamossero (Italie).* Note de MM. **Paul Fallot** et **Marcel Lanteaume**.

Les imbrications de la zone du Flysch, dont nous avons donné un aperçu dans le bassin du Rio Freddo (1) se poursuivent vers le Nord-Ouest, en Italie dans la région de Limone Piemonte, ainsi que l'indique de façon synthétique la belle feuille italienne au 1/100 000e de Demonte, due à Zaccagna et à S. Franchi.

Nous avons tenté, dépassant la frontière grâce aux facilités que nous accordèrent M. l'Ingénieur E. Beneo, Directeur du Service géologique d'Italie et l'Ingénieur en chef du district minier de Turin, M. Alfano, d'étudier leur disposition dans la région de Limonetto au pied Nord du col de Tende.

De la Rocca dell'Abisso (2 759 m), terminaison sud-orientale du massif de l'Argentera-Mercantour s'avancent deux lignes de crête. L'une vers l'Est, dont le col de Tende est le point le plus bas, l'autre vers le Nord-Est qui, par le Monte del Chiamossero s'étend jusqu'au Monte Vecchio près de Limone, ce dernier appartenant déjà au domaine que S. Conti et Rovereto (2) attribuent aux avancées de la nappe du Grand Saint-Bernard. Les deux lignes de crête sont séparées par la vallée de Limonetto où coule le Rio Prati della Chiesa.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 30.

(2) *Atti Academia Nazionale dei Lincei*, 8e série, 3, fasc. 3, p. 43.

La coupe selon la ligne Chiamossero-Monte Vecchio nous a permis les observations ci-après dont certains détails complètent les belles études anciennes de S. Franchi.

Les contreforts de la Rocca dell'Abisso sont constitués de Permien pendant à l'Est-Nord-Est supportant d'abord les grès, puis les pélites du Werfénien. Au Sud-Est du col correspondant à ces couches plus tendres, le Monte del Chiamossero comporte une série pendant pareillement à l'Est-Nord-Est et constituée de cargneules inférieures très réduites, sans doute par écrasement, d'un Trias moyen, dolomitique et calcaire (40-50 m), puis de cargneules supérieures (de 2 à 60 m) dont les variations d'épaisseur résultent probablement aussi d'effets mécaniques, enfin d'une série calcaire et dolomitique, puissante d'environ 100 à 150 m et formant le sommet (2 478 m) et tout le versant oriental du Monte del Chiamossero.

Cette série est brisée par une imbrication superficielle, axée Nord-Sud, dans le Chiamossero même entre, les sommets 2478 et 2422. Grâce à cet accident, suivi par un petit ravin, nous pouvons observer sur les dolomies, des calcaires dolomitiques recristallisés, 0,50 m de calcaire ou fausse brèche noduleuse très recristallisée; (Malm?) puis des calcaires à Entroques et sections de Belemnites totalisant quelques mètres et représentant sans doute le Néocomien; enfin des schistes noirs rappelant le Flysch.

La base de l'imbrication orientale qui pend à l'Est et chevauche ces couches dans le ravineau, comporte des dolomies noires. Il est impossible de dire si elles appartiennent à l'Infra-Lias comme il paraîtrait normal ou au Dogger. Vers le haut, elles passent à des calcaires dolomitiques au toit desquels nous n'avons plus retrouvé ni les fausses brèches ni, sauf en un petit fossé d'effondrement situé en 1014/220,05, le Néocomien.

Sur eux reposent en effet directement dans le Monte Ciotto Mien d'abord des calcaires nummulitiques puis un complexe de Flysch noir.

Les calcaires apparaissent au versant est du Monte del Chiamossero. Ils sont très écrasés. Il n'y a pas entre eux et le Flysch noir d'intercalation distincte attribuable au Priabonien.

Ainsi existe-t-il ici, en transgression sur le Jurassique et sans nulle trace de Sénonien, un calcaire à petites Nummulites totalement différent à la fois de celui qui est associé au Jurassique du Col de Tende et de celui qui, au Mont Court, couronne le Sénonien en place.

La série jurassique, avec le Nummulitique qui lui fait suite, plonge assez fortement à l'Est-Nord-Est. Le Flysch noir qu'elle supporte, puissant de plus de 250 m, comporte vers le haut une prédominance de bancs gréseux qui forment la crête du Monte Creusa, du Passo delle Giossolette et, plus au Nord-Est, des sommets 2187 et 2148 à l'Ouest de Limonetto.

Contre ce premier Flysch noir, pendant à l'Est-Nord-Est, s'appuie un

complexe dolomitique et calcaire, sans doute brisé en deux imbrications, constituant les Becs Matlas et Baral.

La bande calcaire se prolonge vers le Nord en direction du Monte Bussaia (d'Italie) et, vers l'Est, forme une falaise jalonnée par la Croce di Baral, et une croupe aboutissant à la vallée, en aval de Limonetto.

Le calcaire supporte des couches argilo-sableuses à *Num. aturicus* qui débutent par un niveau arkosique à galets de roches éruptives et passent vers le haut à un Flysch noir assez pauvre en grès : succession identique à celle de l'écaille du Fort Pépin-Col de Tende ([3]), et pareillement dépourvue de Sénonien. Divers paquets de Jurassique qui forment l'ossature de l'éperon de la Serra Concha, puis du Flysch noir lutétien et du Jurassique, pointant sous le glaciaire aux abords de Limonetto matérialisent d'ailleurs la liaison latérale des deux Jurassiques, liaison qui avait été indiquée par les auteurs de la Carte géologique italienne.

On notera toutefois une particularité de la base de la série jurassique des Becs Matlas et Baral. Il s'y insère, entre le toit du Flysch gréseux et un mur de calcaires dolomitiques, une bande de schistes rougeâtres, cuivrés, très écrasés dont l'attribution stratigraphique est encore impossible.

Le Flysch noir superposé au Lutétien du Bec Baral, forme toute l'arête de la Costa degli Artesin. Il se relie vers le Sud-Est avec celui qui repose sur le calcaire jurassique du Col de Tende et la carte géologique italienne en montre la prolongation vers le Nord-Ouest à travers le Vallone Grande.

Vers l'Est, la topographie adoucie de l'arête est interrompue par une nouvelle barre calcaire qui s'appuie contre son Flysch et pend à l'Est-Nord-Est. Elle passe obliquement, encore que localement interrompue, en direction Sud-Est jusque vers Santa Anna où elle se perd dans le Flysch glissé et les dépôts superficiels. Son point culminant est le Bric Castea (1800 m).

Ses couches pendant à 40° au Nord-Est comportent, sur des calcaires et dolomies, des dalles calcaires à *Trocholina* gr. *elongata*, *Trocholina* cf. *alpina*, *Globochæte alpina* (dét. Durand Delga) attribuables au Malm-Néocomien, puis, après quelques mètres de schistes noirs indéterminés, une quinzaine de mètres de calcaires à patine jaunâtre à *Globotruncana angusticarinata*, *Gl. coronata*, *Gl. elevata*, *Gl. arca* (dét. J. Sigal) du Sénonien supérieur.

Cet ensemble secondaire disparaît sous un Flysch noir complexe où se distinguent, après des couches banales, une zone rouge très schisteuse puis du Flysch noir extrêmement broyé. Ces couches tendres, totalisant environ 200 m, correspondent au Colle Arpiola.

L'aspect du Flysch écrasé et des schistes rouges qui l'accompagnent

([3]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 30.

rappelle étroitement celui de la série des cols de la Perle et des Selles-Vieillies. Une lentille de calcaire lutétien à *Gypsina* et *Orthophragmina* sp. s'insère au bord Nord du col, toujours avec le même pendage.

Le Flysch noir du Col — Flysch qui se prolonge en direction de Tetti Ziton et de Fantin — est en contact anormal au Nord-Est avec le Trias à Diplopores qui forme le Monte Vecchio et qui appartient, selon S. Conti, à la nappe du Grand Saint-Bernard.

Ainsi, nous référant à la succession établie dans la vallée du Rio Freddo, 10 km au Sud-Est, et partant de l'unité dite pennique représentée par l'ensemble Marguareis-Monte Vecchio nous pouvons envisager les correspondances suivantes :

VI. La zone d'écrasement des Selles Vieilles et de la Perle se prolongerait par celle du Colle d'Arpiola.

V. La série du Mont Bertrand et de la Cime du Bec se perdrait dans le Flysch du bord sud du Colle Arpiola.

IV-III. La lame jurassique de la base du Mont Bertrand et les copeaux de Sénonien de l'amont de la Roche Falconare, déjà disparus à l'Ouest du Rio Freddo, n'auraient pas d'équivalent sur cette coupe.

II. La série de Riou Frei supérieur et du versant Sud de 2271 correspondrait à l'écaille du Bric Castea.

I. L'écaille des Barres de Camp Boaire, du Mont Pépin, du Fort Haut, du Col de Tende se prolonge, elle, certainement par celle des Becs Matlas et Baral. Elle apparaît ici comme l'unité la mieux individualisée.

Ces diverses imbrications, poussées de l'Est-Nord-Est à l'Ouest-Sud-Ouest, s'appuient contre le Flysch de la série du Chiamossero qui correspond à l'autochtone ou parautochtone du versant Sud du Col de Tende et de Viève.

Mais il convient de souligner ici que ce soubassement des imbrications, bien qu'il paraisse à peu près en place, offre tout de même des différences stratigraphiques par rapport à ce qui est connu au revers français du Col de Tende. D'une part, le Sénonien pélagique très développé dans la partie occidentale de la crête du Col de Tende n'existe plus dans le massif très voisin du Monte del Chiamossero, d'autre part le Lutétien change de faciès et disparaît localement entre le Mont Court de Tende où la série paraît bien en place, le revers méridional de la crête du Col de Tende où il est écrasé, et le Monte del Chiamossero.

L'interprétation des affleurements aberrants et complexes de la région comprise entre ce sommet et les abords de Viève permettra, semble-t-il, de tenter la distinction entre ce qui, dans ces séries apparemment autochtones, est vraiment en place et ce qui ne l'est pas.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur la distribution de la cortisone marquée chez le Lapin.* Note de MM. **Robert Courrier** et **Louis Zizine**.

Comme la thyroxine, la cortisone marquée, injectée au Lapin, se concentre électivement dans l'hypophyse postérieure.

L'étude des relations, qui lient certaines glandes à sécrétion interne à l'hypophyse antérieure, a permis de mieux comprendre quelques équilibres endocriniens.

Le cas de la thyroïde est démonstratif à cet égard. L'un de nous [1] étudie depuis 1922 « l'équilibre glandulo-hormonal » qui intéresse cet organe; il a contribué à démontrer que l'introduction d'un excès d'hormone thyroïdienne chez un animal détermine la mise au repos de sa thyroïde [2]. Constatée tout d'abord par la technique histophysiologique, cette mise au repos a été vérifiée plus tard à l'aide de l'iode radioactif : la thyroxine [3], la triiodothyronine [4] s'opposent à la pénétration de l'iode dans la glande.

C'est par un relais hypophysaire que les hormones thyroïdiennes agissent sur la thyroïde. A côté de preuves indirectes fournies par plusieurs biologistes, notre laboratoire a démontré que la thyroxine se concentre électivement dans l'hypophyse, les émonctoires mis à part. Nous avons constaté ce fait à l'aide d'une thyroxine marquée [5]. Mais notre surprise fut grande de découvrir que la localisation de la radiothyroxine se fait, non pas dans le lobe antérieur qui élabore la thyréostimuline, mais dans le lobe postérieur de l'hypophyse [6]. Dans nos expériences chez le Lapin, 84% de l'activité était intracellulaire dans la posthypophyse, alors qu'il n'existait pas de thyroxine intracellulaire dans l'antéhypophyse.

Devant ce fait inattendu, nous avons voulu envisager d'autres équilibres endocriniens analogues et, pour commencer, celui qui lie l'hypophyse antérieure à la cortico-surrénale. L'équilibre glandulo-hormonal se vérifie aussi pour cette dernière formation. Notre laboratoire a discuté, en 1942, l'action de la désoxycorticostérone sur la surrénale [7], et montré, en 1951, que la

(1) R. Courrier, *C. R. Soc. Biol.*, 86, 1922, p. 869; 91, 1924, p. 274.

(2) On trouvera la bibliographie dans le Mémoire suivant : R. Courrier, *Rev. Fr. d'Endocrinologie*, 6, n° 1, 1928. Il faut y ajouter le travail de Cameron et Sedziak, *Am. J. Physiol.*, 58, 1921-1922, p. 7.

(3) F. Joliot, R. Courrier, P. Sue et A. Horeau, *C. R. Soc. Biol.*, 139, 1945, p. 657.

(4) R. Courrier, J. Roche, O. et R. Michel et R. A. Colonge, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 439.

(5) F. Joliot, R. Courrier, A. Horeau et P. Sue, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 769; R. Courrier, A. Horeau, M. Marois et F. Morel, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 935.

(6) R. Courrier, A. Horeau, M. Marois et F. Morel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 776.

(7) R. Courrier et G. Poumeau-Delille, *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 261.

cortisone administrée à la mère exerce un effet nocif sur la cortico-surrénale du fœtus ([8]).

Il était intéressant pour nous d'étudier les localisations de la cortisone puisque cette hormone a été obtenue à l'état marqué par l'introduction du carbone 14 au sommet 4. Nous donnons ici nos premiers résultats enregistrés il y a une année environ; nous avons décidé de les publier devant les difficultés rencontrées pour nous procurer à nouveau de la radio-cortisone.

De la 4 C^{14}-cortisone ([9]), d'une activité spécifique de 1,8 µC/mg, a été utilisée. Cette hormone — dont une étude préalable par chromatographie sur papier a révélé la grande pureté — a été dissoute dans quelques dixièmes de centimètre cube de propylène-glycol et étendue avec de la sérumalbumine humaine. Elle a été injectée ensuite, à la dose de 2 µC, dans la veine marginale de l'oreille de 4 lapins d'un poids moyen de 2 kg. Deux heures après l'injection, les animaux ont été sacrifiés et différents organes ont été prélevés. Une partie aliquote de chaque organe a été ensuite broyée dans de l'alcool absolu, déposée sur une coupelle et évaporée. Après pesée, la radioactivité a été déterminée avec un compteur de Geiger-Muller à fenêtre mince. Dans le tableau suivant, nous avons fait figurer la moyenne des rapports : radioactivité de 1 mg d'organe/radioactivité de 1 mg de plasma.

Organes.	Radioactivité de 1 mg d'organe / Radioactivité de 1 mg de plasma
Anté-hypophyse	0,69
Post-hypophyse	1,33
Rein	1,62
Foie	0,44
Duodénum	0,62
Colon	0,33
Rate	0,37
Thymus	0,44
Surrénale	0,44
Thyroïde	0,34
Testicule	0,48
Cœur	0,52
Poumon	0,41
Muscle strié	0,51
Graisse périrénale	0,37

Ces résultats appellent quelques commentaires. On peut constater tout d'abord que la cortisone s'est localisée électivement au niveau de deux organes : le rein et la post-hypophyse.

Le rein est le seul organe d'excrétion à avoir concentré l'hormone mar-

([8]) R. Courrier, R. A. Colonge et M. Baclesse, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 333.

([9]) La 4 C^{14} cortisone nous a été fournie par le Docteur S. Hall du National Health Institute, Bethesda, Maryland.

quée. Ni le foie, ni les fractions intestinales étudiées n'ont présenté d'affinité particulière pour la cortisone. L'analyse des produits d'excrétion nous a permis de constater, d'ailleurs, que la radioactivité se retrouvait presque exclusivement dans les urines ; tant dans les matières fécales que dans la bile, la radioactivité était inférieure à celle du plasma. Ce fait ne plaide pas en faveur d'un cycle entérohépatique des corticostéroïdes chez le Lapin, à l'inverse des résultats enregistrés chez la Souris avec la cortisone marquée au tritium ([10]), et chez le Rat avec la 4 C^{14} hydrocortisone ([11]) et la 4 C^{14} corticostérone ([12]).

En dehors du rein, le seul organe au niveau duquel la cortisone s'est concentrée a été la post-hypophyse. Devant cette localisation posthypophysaire, nous ne manquons pas d'évoquer les résultats comparables obtenus antérieurement avec la thyroxine marquée.

Il convient de rappeler également les faits enregistrés par certains auteurs qui observent une fixation prépondérante de la 21 C^{14} progestérone au niveau de l'hypophyse chez la Souris et chez le Rat. Ces résultats ne représentent cependant qu'une fixation globale au niveau de la glande pituitaire, car il n'a pas été procédé à une séparation des fractions antérieure et postérieure ([13]).

Bien qu'une explication physiologique précise soit, à l'heure actuelle, impossible à formuler, la localisation élective de la 4 C^{14} cortisone au niveau de la posthypophyse n'en pose pas moins le problème des relations, directes ou indirectes, entre la surrénale et la posthypophyse.

Certains faits expérimentaux récents, tels la mise en évidence d'hormone corticotrope dans la posthypophyse ([14]), ou l'augmentation de cette hormone circulante sous l'influence de la pitressine ([15]), semblent mener, par un cheminement différent, à des conclusions assez voisines.

GÉOLOGIE. — *Mesures d'âge de quelques galènes de Madagascar*. Note (*) de MM. **Henri Besairie**, **Peter Eberhardt**, **Friedrich Georg Houtermans**, et **Peter Signer**.

Les trois échantillons étudiés ont les âges modèles (modellalter de F. G. Houtermans ou âge conventionnel de L. Cahen) suivants :

([10]) H. Bradlow, K. Dobriner et T. Gallagher, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 343.
([11]) J. Wyngaarden, A. Wolff et R. Peterson, *Federat. Proceed.*, 13, 1954, p. 419.
([12]) L. Zizine, Observation non publiée.
([13]) B. Riegel, W. Hartop et W. Kittinger, *Endocrinology*, 47, 1950, p. 311.
([14]) C. Mialhe-Voloss, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 743; C. Mialhe-Voloss, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1182.
([15]) G. Sayers et R. Burks, *J. Clin. Endocr.*, 15, 1955, p. 840.

(*) Séance du 4 janvier 1956.

1. Galène de Besakay (district de Tsaratanana) : filon recoupant le groupe de Maevatanana : 1750 ± 70 millions d'années.

2. Galène d'Ampandrana (district d'Ambositra) : filon recoupant la série des Cipolins : 1110 ± 60 millions d'années.

3. Galène d'Ambatofangehana (district d'Ambositra) : filon recoupant la série des Cipolins : 1140 ± 70 millions d'années.

Le résultat des mesures effectuées au spectromètre de masse est donné dans le tableau ci-dessous :

N°.	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{206}} \times 100$.	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}} \times 100$.	$\frac{Pb^{204}}{Pb^{206}} \times 100$.	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$	Age modèle	$\frac{U^{238}}{Pb^{204}}$ Aujourd'hui.	$\frac{Th^{232}}{U^{238}}$ Aujourd'hui.
1......	230,2 ±0,7	96,35 ±0,25	6,055 ±0,015	16,52	15,91	38,02	1750 ±70	10,37	5,36
2......	212,6 ±0,8	90,95 ±0,2	5,740 ±0,02	17,42	15,84	37,04	1110 ±60	9,89	4,11
3......	213,1 ±0,6	91,05 ±0,25	5,720 ±0,015	17,48	15,92	37,26	1140 ±70	10,05	4,20

Dans les trois premières colonnes sont portées les teneurs isotopiques par rapport au $^{206}Pb = 100$, résultant directement des mesures. Les erreurs indiquées sont la triple valeur de l'erreur standard statistique d'une série de huit à dix mesures. Dans les trois cas, il a été mesuré à part les ions Pb^+ et PbS^+. L'âge modèle a été déterminé au moyen des « Berne graphs » (1). Les deux dernières colonnes donnent les valeurs aujourd'hui pour les substances primaires de chaque galène qui peuvent également être calculées par les rapports isotopiques du plomb contenu dans ces minerais.

Il est à noter que l'âge conventionnel des minerais de plomb commun a une signification tout-à-fait déterminée : il est indépendant des changements géologiques survenus dans les gisements, du changement de la structure cristalline, de la composition chimique, parce qu'il n'est pas fonction des pertes chimiques. Par opposition aux autres méthodes de détermination, il indique le moment de la première minéralisation essentielle.

L'âge de la galène de Besakay confirme le rattachement du groupe de Maevatanana au Système du Vohibory au-dessus du Système du Graphite (monazite 2 420 MA) (2). Il faut remarquer toutefois que cette galène paraît un peu anormale et enrichie en plomb 208 ce qui ressort du rapport élevé $^{232}Th/^{238}U$. L'âge conventionnel serait alors un peu trop jeune.

Les deux galènes d'Ampandrana et d'Ambatofangehana, provenant de deux filons distants d'une dizaine de kilomètres appartiennent indubita-

(1) F. G. Houtermans, *Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 1623; J. Geiss, *Zeits. für Natur.*, 9*a*, 1954, p. 218.

(2) A. Holmes et H. Besairie, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 758.

blement à une même minéralisation recoupant la série des Cipolins et en rapport avec le complexe granitique d'Ambatofinandrahana. Les deux âges sont concordants. Ils conduisent à veillir la série des Cipolins dont la limite supérieure était donnée jusqu'à présent par une lépidolite (690 ± 70 MA, L. O. Nicolaysen 1953) des pegmatites de la Sahatany. Ces pegmatites appartiennent à une minéralisation très postérieure et leur âge se trouve confirmé par l'euxénite de Voandelaka (650 ± 50 MA, J. T. Wilson 1954) du champ pegmatitique tout voisin de l'Itasy. Toutes ces mesures, si elles conduisent à décaler les coupures, s'accordent parfaitement avec la stratigraphie reconnue sur le terrain. L'état actuel de la géochronologie isotopique à Madagascar s'établit ainsi qu'il suit :

Cycle éocambien (uraninite Bemasoandro, thorianite Androy) : 485 MA.
Pegmatites Sahatany — Itasy : 700 MA.
Limite supérieure de la série des Cipolins : 1125 MA.
Limite supérieure du Système du Vohibory : 1750 MA.
Limite supérieure du Système du Graphite : 2420 MA.

M. **Jules Rouch** adresse en hommage à l'Académie deux Mémoires dont il est l'auteur : 1° *Un océanographe algérois, Georges Aimé;* 2° *La composition du fond de la mer. Les instruments modernes pour son étude.*

M. **René Roy**, Membre de l'Académie des sciences morales et politiques, adresse en hommage à l'Académie le 3e fascicule des *Cahiers du Séminaire d'Économétrie* publiés sous sa direction.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-P. Grassé** : *Atlas de Génétique humaine*, par Jean Rostand et Mlle Andrée Tétry.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la chaire d'Entomologie du Muséum National d'Histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

M. **Claude Fromageot** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats, à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par la mort de M. *Maurice Javillier*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Jean Torlais. *Une figure oubliée, le Docteur Chauvot de Beauchêne, médecin de Joseph Joubert et de Pauline de Beaumont.*

ALGÈBRE. — *Un théorème de représentation dans la théorie des idéaux.* Note de M. **Karl Egil Aubert**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Démonstration d'un théorème de représentation montrant que la théorie des gerbiers et treillis multiplicatifs quasi-entiers et vérifiant la condition de chaîne ascendante est englobée par la théorie des idéaux reposant sur une généralisation convenable de la notion d'idéal, théorie dont les grandes lignes ont été indiquées dans une Note antérieure [1].

Un treillis multiplicatif n'est pas en général isomorphe au treillis multiplicatif de tous les idéaux d'un anneau, un tel treillis étant toujours modulaire. Mais en généralisant convenablement la notion d'idéal nous allons montrer qu'on a du moins une telle représentation pour une classe importante de treillis multiplicatifs qui comprend notamment les treillis multiplicatifs quasi entiers, avec condition de chaîne ascendante [2]. Ce théorème de représentation permet d'opérer avec les éléments du système algébrique introduit au lieu d'utiliser les treillis multiplicatifs, ce qui simplifie souvent l'étude.

Soit D un demi-groupe non nécessairement commutatif. On appelle *x-système à gauche* [3] (resp. x-système *fini* à gauche) sur D une application $\mathfrak{a} \to \mathfrak{a}_x$ des parties (resp. parties finies) de D dans l'ensemble des parties de D, telle que

(1) $$\mathfrak{a} \subseteq \mathfrak{a}_x,$$

(2) $$\mathfrak{a} \subseteq \mathfrak{b}_x \to \mathfrak{a}_x \subseteq \mathfrak{b}_x.$$

(3) $$\mathfrak{a}\mathfrak{b}_x \subseteq \mathfrak{b}_x \cap (\mathfrak{a}\mathfrak{b})_x.$$

[Si (3) est remplacé par $\mathfrak{b}_x\mathfrak{a} \subseteq \mathfrak{b}_x \cap (\mathfrak{b}\mathfrak{a})_x$ nous avons un x-système *à droite*.]

Si $\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_x$ nous dirons que $\mathfrak{a}$ est un *x-idéal à gauche* dans D. Le x-système à gauche en question est dit de *caractère fini* si le x-idéal à gauche engendré par $\mathfrak{a}$ est égal à la réunion de tous les x-idéaux à gauche engendrés par les parties finies de $\mathfrak{a}$.

---

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2214.

(2) Ces treillis ont été étudiés principalement par Dilworth et Ward, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 45, 1939, p. 335-354; M. L. Dubreil-Jacotin, L. Lesieur et R. Croisot, *Leçons sur la théorie des treillis*, Paris, 1953 et L. Lesieur, *Bull. Soc. Math. France*, t. 83, 1955, p. 161-193.

(3) Pour ne pas confondre notre définition avec celle de Lorenzen, *Math. Z.*, 45, 1939, p. 533-553 nous avons changé l'indice r en x.

Lemme. — *Les idéaux latticiels dans un gerbier quasi-entier* ([1]) *à gauche* L *forment un x-système à gauche par rapport au demi-groupe multiplicatif de* L.

Remarque. — Nous appellerons ce x-système le m-système dans L. Notons qu'il est distinct du l-système de L qui est le système de tous les idéaux latticiels par rapport à L qui est maintenant considéré comme demi-groupe relativement à l'opération d'intersection.

Démonstration. — Les conditions (1) et (2) sont visiblement satisfaites et $\mathfrak{a}\mathfrak{b}_m \subseteq \mathfrak{b}_m$ résulte de l'hypothèse que L est quasi-entier à gauche. Il reste à montrer que $\mathfrak{a}\mathfrak{b}_m \subseteq (\mathfrak{a}\mathfrak{b})_m$. Le m-idéal engendré par $\mathfrak{b}$ consiste en tous les éléments c tels que

$$c \leqq b_1 \cup b_2 \cup \ldots \cup b_n.$$

Et si $a \in \mathfrak{a}$ nous avons

$$ac \leqq ab_1 \cup ab_2 \cup \ldots \cup ab_n \in (\mathfrak{a}\mathfrak{b})_m$$

ce qui démontre le lemme.

Proposition. — *Chaque gerbier (resp. treillis multiplicatif) qui est quasi-entier à gauche est isomorphe au gerbier (resp. treillis multiplicatif) de tous les x-idéaux finis à gauche d'un demi-groupe* D, *x et* D *étant convenablement choisis.*

Démonstration. — En effet si L est le gerbier (resp. treillis multiplicatif) à représenter, il suffit de prendre $\mathrm{D} = \mathrm{L}$ et $x = m$. Tout m-idéal fini (c'est-à-dire avec un nombre fini de générateurs) est principal puisque

$$\{ b_1, \ldots, b_n \}_m = \{ b_1 \cup b_2 \cup \ldots \cup b_n \}_m.$$

Ceci démontre déjà la proposition puisque la correspondance biunivoque $a \leftrightarrow \{ a \}_m$ conserve les opérations d'union, intersection et multiplication.

Le fait qu'on se borne à considérer les x-idéaux finis est un inconvénient dans beaucoup de questions. En présence de la condition de chaîne ascendante cet inconvénient est éliminé et l'on a le théorème de représentation suivant :

Théorème. — *Chaque gerbier (resp. treillis multiplicatif) qui est quasi-entier à gauche et qui vérifie la condition de chaîne ascendante est isomorphe au gerbier (resp. treillis multiplicatif) de tous les x-idéaux à gauche d'un certain demi-groupe* D, *où x peut être choisi de caractère fini.*

Démonstration. — D'après la proposition ci-dessus il suffit de montrer que si les m-idéaux de L satisfont à la condition de chaîne ascendante, tout m-idéal de L a un nombre fini de générateurs. Or si $\mathfrak{a}_m$ n'a pas un nombre fini de générateurs et $a_1 \in \mathfrak{a}_m$, alors il existe un élément $a_2 \in \mathfrak{a}_m$ tel que $a_2 \nleqq a_1$, c'est-à-dire $a_1 < a_1 \cup a_2$ (proprement). Puisque $\{ a_1, a_2 \}_m \neq \mathfrak{a}_m$ il existe un $a_3 \in \mathfrak{a}_m$ tel que $a_3 \nleqq a_1 \cup a_2$ ce qui donne $a_1 \cup a_2 < a_1 \cup a_2 \cup a_3$. Continuons ainsi nous aurons une chaîne ascendante infinie

$$a_1 < a_1 \cup a_2 < a_1 \cup a_2 \cup a_3 < \ldots$$

donc le théorème est démontré.

([1]) Rappelons qu'un *gerbier* est un demi-treillis multiplicatif (où l'opération d'intersection n'existe pas nécessairement). L est dit *quasi-entier* à gauche si $ab \leqq b$ pour tout $a, b \in \mathrm{L}$.

Remarque. — Dans le cas d'un gerbier (resp. treillis multiplicatif) complet quasi-entier à gauche qui ne vérifie pas la condition de chaîne ascendante, nous pouvons aussi donner un théorème de représentation en utilisant le v-système latticiel, un v-idéal dans L étant défini comme un sous-ensemble de L qui contient toutes les bornes inférieures de l'ensemble de ses bornes supérieures. Mais ce système n'étant pas de caractère fini, l'utilité d'une telle représentation est sensiblement moindre.

COROLLAIRE. — *Si la condition de chaîne ascendante est satisfaite, une propriété laticielle est valable pour tous les x-systèmes si et seulement si elle vaut pour le m-système.*

En vue de ce corollaire notre théorème de représentation est très utile quand il s'agit par exemple de chercher des contre-exemples. Ainsi, on peut se proposer de former un x-système de caractère fini tel que chaque x-idéal irréductibre ne soit pas primaire, et ceci dans un demi-groupe commutatif satisfaisant à la condition de chaîne ascendante pour les x-idéaux. Le corollaire montre qu'il suffit de considérer le cas $x=m$ et l'on trouve alors aisément un m-idéal irréductible qui n'est pas primaire en considérant les treillis multiplicatifs finis.

ALGÈBRE. — *Dualité de Tannaka des groupes et des algèbres de Lie.* Note de M. **PIERRE CARTIER**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On étudie la dualité de Tannaka pour les représentations d'un groupe ou d'une algèbre de Lie par des méthodes de géométrie algébrique. Des critères sont fournis par les théorèmes 2′ et 3 qui contiennent des résultats précédents de Harish-Chandra (1). On verra un lien étroit avec la théorie des groupes algébriques.

1. Si $\mathbf{A}$ (resp. $\mathbf{B}$) est une algèbre de fonctions définies dans un ensemble X (resp. Y), à valeurs dans un corps $\mathbf{K}$, on identifie $\mathbf{A}\otimes\mathbf{B}$ à une algèbre de fonctions sur $X\times Y$, par $(a\otimes b)(x, y)=a(x)b(y)$.

Soit G un groupe algébrique de matrices $g=\|g_{ij}\|$, $\mathfrak{o}(G)$ l'ensemble des fonctions sur G de la forme $f(g)=P(g_{ij}, \det g^{-1})$ où P est un polynome. On vérifie facilement les propriétés suivantes :

G1. *L'algèbre $\mathfrak{o}(G)$ est une algèbre de type fini et contient la fonction constante égale à* 1.

G2. *Si $g\neq g'$, il existe $f\in\mathfrak{o}(G)$ avec $f(g)\neq f(g')$; un homomorphisme χ non nul de $\mathfrak{o}(G)$ dans $\mathbf{K}$ est de la forme $\chi(f)=f(g_0)$ $(g_0\in G)$.*

G3. *Si $f\in\mathfrak{o}(G)$ et $f'(g_1, g_2)=f(g_1^{-1}g_2)$, on a $f'\in\mathfrak{o}(G)\otimes\mathfrak{o}(G)$.*

(1) *Cf.* HARISH-CHANDRA, *Ann. Math.*, 51, 1950.

Réciproquement, un groupe G muni d'une algèbre $\mathfrak{o}(G)$ de fonctions vérifiant ces trois conditions possède une représentation matricielle fidèle $g \to \| g_{ij} \|$ telle que l'ensemble des matrices $\| g_{ij} \|$ soit un groupe algébrique de matrices et que $\mathfrak{o}(G)$ soit engendrée par les fonctions $g \to g_{ij}$ et $g \to (\text{dét} \| g_{ij} \|^{-1})$. Un tel groupe G sera dit *groupe algébrique*.

Une représentation linéaire (T_g, V) sera dite *rationnelle* si elle satisfait à la condition suivante :

R. *Pour tout* $v \in V$ *et toute forme linéaire* v' *sur* V, *le « coefficient »* $\rho_{v,v'} : g \to \langle T_g v, v' \rangle$ *est dans* $\mathfrak{o}(G)$.

Cette notion coïncide avec celle de Chevalley [(2) p. 100].

2. Soit G un groupe algébrique, α une forme linéaire sur $\mathfrak{o}(G)$; on adopte la notation intégrale $\alpha(f) = \int f(g)\, d\alpha(g)$ et l'on pose

$$(\alpha \star \beta)(f) = \iint f(g_1 g_2)\, d\alpha(g_1)\, d\beta(g_2), \qquad f \in \mathfrak{o}(G). \tag{1}$$

Pour cette multiplication, l'ensemble $\mathbf{U}(G)$ des formes linéaires nulles sur une puissance de l'idéal maximal $\mathfrak{m}$ des fonctions nulles à l'élément neutre $\mathbf{e}$, est une algèbre, *l'hyperalgèbre* du groupe G. La dualité entre $\mathfrak{o}(G)$ et $\mathbf{U}(G)$ est séparée en vertu du théorème de Krull qui s'exprime $\bigcap_{n \geq 0} \mathfrak{m}^n = (0)$. Il existe un homomorphisme Δ de $\mathbf{U}(G)$ dans $\mathbf{U}(G) \otimes \mathbf{U}(G)$ et un seul tel que

$$\Delta(\alpha)(f_1 \otimes f_2) = \alpha(f_1 f_2) \tag{2}$$

et l'ensemble des $X \in \mathbf{U}(G)$ tels que $\Delta(X) = X \otimes 1 + 1 \otimes X$, muni du crochet $[X, Y] = X \star Y - Y \star X$ est l'algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ du groupe G.

Si K *est de caractéristique* 0, $\mathbf{U}(G)$ est l'algèbre enveloppante universelle de $\mathfrak{g}$; inversant la construction précédente, on définit sur le dual de l'algèbre enveloppante d'une algèbre de Lie $\mathfrak{g}$, une structure d'algèbre $F(\mathfrak{g})$ sans diviseurs de zéro.

Enfin, dans le cas général, toute représentation rationnelle de G, soit (T_g, V), définit une représentation linéaire de $\mathbf{U}(G)$ par la formule

$$\langle T_\alpha v, v' \rangle = \int \langle T_g v, v' \rangle\, d\alpha(g). \tag{3}$$

Appliquant ceci à l'application identique d'un groupe algébrique G d'automophismes de V et à $\mathfrak{g} \subset \mathbf{U}(G)$, on identifie $\mathfrak{g}$ à l'algèbre de Lie de G telle qu'elle est définie par Chevalley [(2), p. 128].

3. Si G est un groupe, un ensemble de représentations linéaires s'appellera un *anneau de représentations*, s'il est stable par rapport aux opérations

---

(2) *Théorie des groupes algébriques*, 2, Paris, 1951.

naturelles de restriction à un sous-espace stable, passage au quotient, à la somme directe, au produit tensoriel, à la représentation contragrédiente. L'ensemble des coefficients des représentations appartenant à l'anneau $\mathcal{R}$ forme une algèbre $\mathbf{A}_{\mathcal{R}}$ de fonctions sur G qui vérifie la condition G 3. Un *homomorphisme* de $\mathcal{R}$ est une fonction qui associe à toute $\mathcal{D}=(T_g^{\mathcal{D}}, V_{\mathcal{D}})\in\mathcal{R}$ un opérateur $U(\mathcal{D})$ de l'espace $V_{\mathcal{D}}$ de manière compatible avec les opérations de $\mathcal{R}$ et les équivalences; nous expliciterons seulement la formule

$$U(\mathcal{D}\otimes\mathcal{D}')=U(\mathcal{D})\otimes U(\mathcal{D}'). \tag{4}$$

L'ensemble de ces homomorphismes forme un groupe $G_{\mathcal{R}}$ qui peut s'identifier à l'ensemble des homomorphismes de l'algèbre $\mathbf{A}_{\mathcal{R}}$ dans $\mathbf{K}$ et l'on a un homomorphisme naturel $G\to G_{\mathcal{R}}$ donné par $U_g(\mathcal{D})=T_g^{\mathcal{D}}$. La dualité de Tannaka est l'assertion : « $G\to G_{\mathcal{R}}$ est un isomorphisme de G sur $G_{\mathcal{R}}$ ».

THÉORÈME 1. — *Pour que $\mathcal{R}$ soit l'ensemble* ([3]) *de toutes les représentations rationnelles de* G *pour une structure de groupe algébrique sur* G, *il faut et il suffit que $\mathcal{R}$ soit à « engendrement » fini et que $G\to G_{\mathcal{R}}$ soit bijective.*

THÉORÈME 2. — *Si* $\mathbf{K}$ *est de caractéristique zéro, l'anneau des représentations rationnelles d'un groupe algébrique est engendré par toute représentation rationnelle fidèle.*

On déduit du théorème 1 une correspondance « de Galois » entre sous-groupes algébriques de G et sous-anneaux de $\mathcal{R}$.

Toutes les démonstrations sont très faciles.

4. Définitions analogues d'un anneau de représentations d'une *algèbre de Lie* $\mathfrak{g}$, de $\mathbf{A}_{\mathcal{R}}$ sous-algèbre de $F(\mathfrak{g})$, de $\mathfrak{g}_{\mathcal{R}}$, et de $\mathfrak{g}\to\mathfrak{g}_{\mathcal{R}}$.

THÉORÈME 1'. — *Pour que $\mathfrak{g}\to\mathfrak{g}_{\mathcal{R}}$ soit bijective, il faut et il suffit qu'il existe un groupe algébrique* G *d'algèbre de Lie* $\mathfrak{g}$ *et que $\mathcal{R}$ soit l'ensemble des représentations « infinitésimales » de* G *correspondant aux représentations globales rationnelles.*

THÉORÈME 2'. — *Si $\mathfrak{g}\to\mathfrak{g}_{\mathcal{R}}$ est bijective et si $\mathcal{D}\in\mathcal{R}$ est fidèle, il existe $\mathcal{D}_1, \ldots, \mathcal{D}_n\in\mathcal{R}$ telles que toute représentation $\mathcal{D}'\in\mathcal{R}$ soit quotient d'une représentation contenue dans une somme directe de représentations du type* $\left(\bigotimes^{n}\mathcal{D}\right)\otimes\mathcal{D}_i\ (1\leq i\leq n)$.

Il est essentiel dans ces deux théorèmes que $\mathbf{K}$ soit de caractéristique zéro.

Les deux théorèmes se démontrent simultanément en prouvant que $\mathbf{A}_{\mathcal{R}}$ est un module de type fini sur le sous-anneau $\mathbf{A}_{\mathcal{D}}$ engendré par les coefficients de $\mathcal{D}$, à l'aide du *théorème de normalisation de E. Noether*. Il faut au préalable étudier trois cas particuliers : *a*. $\mathfrak{g}$ est semi-simple; *b*. $\mathfrak{g}$ est abélienne; *c*. toute $\mathcal{D}\in\mathcal{R}$ est nilpotente. On utilise alors un principe de récurrence pour passer de $\mathfrak{h}$ et $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ ($\mathfrak{h}$ idéal de $\mathfrak{g}$) à $\mathfrak{g}$.

([3]) En toute rigueur, on ne peut parler de « l'ensemble » de toutes les représentations de G.

5. *Applications.* — La démonstration des théorèmes 1′ et 2′ fournit le critère suivant lorsque K *est algébriquement clos* de caractéristique zéro.

THÉORÈME 3. — *La dualité de Tannaka pour $\mathfrak{g}$ équivaut à la conjonction des deux conditions suivantes :*

a. Si $\mathfrak{n} \subset \mathfrak{g}$ est l'annulateur des $\mathcal{D} \in \mathcal{R}$ irréductibles, toute $\mathcal{D} \in \mathcal{R}$ qui annule $\mathfrak{n}$ est complètement réductible.

b. Si $\mathfrak{r} \supset \mathfrak{n}$ est le radical de $\mathfrak{g}$, le rang sur les entiers de l'ensemble des poids de $\mathfrak{r}$ dans les $\mathcal{D} \in \mathcal{R}$, est égal à la dimension de $\mathfrak{r}/\mathfrak{n}$ ([4]).

Les théorèmes précédents montrent de plus que si $\mathfrak{g}$ est une algèbre de Lie semi-simple, il existe parmi les groupes algébriques G dont $\mathfrak{g}$ est algèbre de Lie, un groupe G_0 dont tous les autres sont quotient par un sous-groupe fini du centre. Le centre Z de G_0 est fini : si **K** est algébriquement clos, $\mathfrak{g}$ de rang l, alors Z a l générateurs m_i soumis aux relations $\sum_i a_{ij} m_i = 0$ où les a_{ij} sont les entiers de Cartan. Si **K** est le corps des nombres complexes, on atteint ainsi par voie algébrique le centre d'un groupe compact simplement connexe, et l'on retrouve les résultats classiques de E. Cartan.

Enfin, on retrouve de façon naturelle les résultats de ([5]) sur les répliques lorsque **K** est de caractéristique zéro.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Critère de stabilité pour des systèmes d'équations différentielles à coefficients constants complexes.* Note (*) de M. **Hans Rudolf Schwarz**, présentée par M. Jean Leray.

Le procédé décrit complète une Note précédente ([1]) qui a traité le cas des coefficients constants réels. La méthode permet de répondre à la question de stabilité des solutions d'un système linéaire d'équations différentielles $y' = Ay$ à coefficients constants complexes à l'aide de transformations élémentaires appliquées à la matrice A, sans évaluer l'équation caractéristique.

1. *Critère de stabilité.* — La matrice $A = (a_{ik})$ d'ordre n à éléments complexes se laisse ramener à l'aide de transformations canoniques à la forme réduite suivante :

$$N = \begin{bmatrix} ib'_{11} & b_{12} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & ib'_{22} & b_{23} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & ib'_{33} & b_{34} & \dots & 0 & 0 \\ . & \dots & \dots & \dots & \dots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & ib'_{n-1\,n-1} & b_{n-1\,n} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & b_{nn} + ib'_{nn} \end{bmatrix}.$$

([4]) En particulier, si $\mathfrak{g}_2 = [\mathfrak{g}_1 \mathfrak{g}]$, la dualité de Tannaka vaut pour tout anneau de représentations de $\mathfrak{g}$.

([5]) *Cf.* Iwahori Nagayosi, *J. Math. Soc. Jap.*, 6, 1954, p. 76-105.

(*) Séance du 9 janvier 1956.

([1]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 15.

Les grandeurs b'_{kk}, b_{kk+1} et b_{nn} y sont toutes réelles.

Si les éléments b_{12}, b_{23}, b_{34}, ..., b_{n-1n}, $-b_{nn}$ sont tous positifs, les parties réelles des valeurs caractéristiques sont toutes négatives. Sinon, le nombre des membres positifs dans la suite b_{nn}, $b_{nn}b_{n-1n}$, $b_{nn}b_{n-1n}b_{n-2n-1}$, ..., $b_{nn}b_{n-1n}\ldots b_{23}b_{12}$ est égal au nombre des racines caractéristiques à parties réelles positives.

Cet énoncé est une conséquence du critère de H. S. Wall ([2]) exprimé sous forme d'une fraction continue.

2. *Méthode de transformation.* — D'abord on transforme canoniquement la matrice A sous la forme suivante ([3]) ayant déjà la forme désirée au-dessous de la diagonale principale :

$$P=\begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & p_{14} & \cdots & p_{1n-1} & p_{1n} \\ -1 & p_{22} & p_{23} & p_{24} & \cdots & p_{2n-1} & p_{2n} \\ 0 & -1 & p_{33} & p_{34} & \cdots & p_{3n-1} & p_{3n} \\ \cdot & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & p_{n-1n-1} & p_{n-1n} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & p_{nn} \end{bmatrix},$$

Puis P est transformée en N par un nombre fini de transformations canoniques « à deux dimensions » annulant à chaque pas soit la partie réelle, soit la partie imaginaire d'un élément. Soit T'_{ij} (T''_{ij}) la transformation canonique qui additionne α ($i\beta$) fois la $j^{\text{ième}}$ ligne à la $i^{\text{ième}}$ ligne et puis $-\alpha$ ($-i\beta$) fois la $i^{\text{ème}}$ colonne à la $j^{\text{ième}}$ colonne, où α et β désignent des valeurs réelles. La matrice T de cette transformation a la forme

$$T=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \gamma & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}, \qquad T^{-1}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\gamma & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix},$$

où γ, respectivement $-\gamma$ dans T^{-1}, est placé dans la $i^{\text{ième}}$ ligne et $j^{\text{ième}}$ colonne, et est égal à α en cas de T'_{ij} et égal à $i\beta$ en cas de T''_{ij}. Désignons de plus par $(i, j)'$ la partie réelle et par $(i, j)''$ la partie imaginaire de l'élément dans la $i^{\text{ième}}$ ligne et $j^{\text{ième}}$ colonne. Ensuite les éléments sont annulés selon la règle suivante :

a. Toutes les parties réelles $(i, j)'$ avec $i+j$ pair par $T'_{i,j+1}$ avec $\alpha=(i, j)'$ et toutes les parties imaginaires $(i, j)''$ avec $i+j$ impair par $T''_{i,j+1}$ avec $\beta=(i, j)''$, $i\leqq j\leqq n-1$, colonne par colonne dans la suite $j=1, 2, 3, \ldots, n-1$;

b. les parties réelles $(i, n)'$ avec $i+n$ pair par $T'_{i,n}$ avec $\alpha=-(i, n)'/(n, n)'$ et les parties imaginaires $(i, n)''$ avec $i+n$ impair par $T''_{i,n}$ avec $\beta=-(i, n)''/(n, n)'$, $i\leqq n-1$;

([2]) *Continued fractions*, 1948, p. 182 et suiv.

([3]) Par exemple par la méthode de Hessenberg, *cf.* R. Zurmühl, *Matrizen*, 1950, p. 316 et suiv.

c. les parties réelles $(i, j)'$ avec $i+j$ impair par $T'_{i,j-1}$ avec $\alpha = -(i,j)'/(j-1,j)'$ et les parties imaginaires $(i+j)''$ avec $i+j$ pair par $T''_{i,j-1}$ avec

$$\beta = -\frac{(i,j)''}{(j-1,j)'}, \qquad (i+2 \leqq j \leqq n),$$

colonne par colonne dans la suite $j = n,\ n-1,\ n-2,\ \ldots,\ 4,\ 3$.

Pour fixer les idées le schéma ci-dessous illustre le procédé pour $n=5$. Partant de la matrice P, les parties réelles et imaginaires des éléments sont numérotées correspondant à la suite dans laquelle elles sont annulées. Ainsi $R_{18}J_7$ signifie que la partie imaginaire est annulée au 7e pas et la partie réelle au 18e pas.

$$\begin{bmatrix} R_1\, ib_{11} & b_{12}J_2 & R_4J_{20} & R_{18}J_7 & R_{11}J_{15} \\ -1 & R_3\, ib_{22} & b_{23}J_5 & R_8J_{19} & R_{16}J_{12} \\ 0 & -1 & R_6\, ib_{33} & b_{34}J_9 & R_{13}J_{17} \\ 0 & 0 & -1 & R_{10}\, ib_{44} & b_{45}J_{14} \\ 0 & 0 & 0 & -1 & b_{55}+ib'_{55} \end{bmatrix}.$$

TOPOLOGIE. — *Étude axiomatique du problème de Dirichlet.*

Note de M. **Marcel Brelot**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Étendant une axiomatique antérieure et la manière de poser le problème, on considère un espace de Green partout dense dans un espace compact métrisable. Un seul axiome est nécessaire qu'on approfondit. Application à la frontière de Martin.

1. Dans un espace de Green ([1]), soit h harmonique fixée > 0. On peut d'abord étendre une axiomatique connue ([1]) qui devient le cas particulier $h=1$ de la suivante :

Soit $\check{\Omega}$ l'espace obtenu en complétant Ω pourvu d'une métrique. On en prendra la topologie. Alors Ω a la frontière $\Gamma = \check{\Omega} - \Omega$. Soit f fixée réelle sur Γ, u sousharmonique ou $-\infty$ dans Ω. On suppose que u/h est bornée supérieurement et satisfait en tout point-frontière à : $\limsup (u/h) \leqq f$. Alors l'enveloppe supérieure de tous ces u est $\underline{\mathcal{H}}_{f,h}$ valant $+\infty$, $-\infty$ ou harmonique. On pose $\overline{\mathcal{H}}_{f,h} = -\underline{\mathcal{H}}_{-f,h}$.

Le développement du problème de Dirichlet repose sur les deux axiomes suivants : il existe sur Ω une famille de filtres $\mathcal{F}$ convergeant chacun vers un point-frontière $Q_{\mathcal{F}}$, telle que

A_h. Si u sousharmonique satisfait à : u/h bornée supérieurement et $\limsup_{\mathcal{F}} (u/h) \leqq 0$ quel que soit $\mathcal{F}$, alors $u \leqq 0$.

B_h. Pour tout $\mathcal{F}$, il existe un voisinage ouvert $\mathcal{V}$ de $Q_{\mathcal{F}}$ et une fonction sur-

(1) *Voir* Brelot et Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 3, 1951, paru en 1952, p. 119-263.

harmonique $v > 0$ dans $\mathcal{V} \cap \Omega$ tels que $(v/h) \underset{\mathcal{F}}{\to} 0$ et que v/h admette une borne inférieure > 0 hors de tout voisinage de $Q_{\mathcal{F}}$.

Sous ces conditions $\underline{\mathcal{H}}_{f,h} \leqq \overline{\mathcal{H}}_{f,h}$; il y a égalité lorsque f est bornée continue et la valeur commune $\mathcal{H}_{f,h}(P)$ définit pour P fixé une mesure $d\check{\mu}_h^P$ de Daniell.

Pour que $\underline{\mathcal{H}}_{f,h}$ et $\overline{\mathcal{H}}_{f,h}$ en général soient égaux et finis, il faut et suffit que f soit sommable $- d\check{\mu}_h^P$ (ce qui est indépendant de P) et la valeur commune est

$$\mathcal{H}_{f,h}(P) = \int f \, d\check{\mu}_h^P.$$

2. *Cas particulier de Ω compact métrisable dont Ω est sous-espace partout dense.* — Alors, sans aucun axiome, les enveloppes, notées $\underline{\mathcal{D}}_{f,h}$ $\overline{\mathcal{D}}_{f,h}$ satisfont à $\underline{\mathcal{D}}_{f,h} \leqq \overline{\mathcal{D}}_{f,h}$. Le cas d'égalité (en un point donc partout) avec une fonction finie $\mathcal{D}_{f,h}$ caractérise la h-résolutivité de f. On dit que e, contenu dans la frontière $\Gamma = \overline{\Omega} - \Omega$, est h-négligeable (ou faiblement h-négligeable) si $\overline{\mathcal{D}}_{\varphi_e,h} = 0$ (resp. $\underline{\mathcal{D}}_{\varphi_e,h} = 0$) ($\varphi_e$, fonction caractéristique de e).

Dégageons l'axiome $\mathcal{A}_h$: toute f finie continue est résolutive.

Grâce à lui, $\mathcal{D}_{f,h}(P)$ définit une mesure de Radon $d\mu_h^P$, et la h-résolutivité équivaut à la sommabilité $- d\mu_h^P$ (indépendante de P) de f; alors

$$\mathcal{D}_{f,h}(P) = \int f \, d\mu_h^P.$$

3. Partons de la première axiomatique en supposant A_h, B_h. On peut plonger $\check{\Omega}$ dans un espace compact métrisable $\overline{\Omega}$ où Ω est partout dense. Pour cet espace, $\mathcal{A}_h$ est satisfait et la mesure $d\mu_h^P$ induit sur $\check{\Omega} - \Omega$ la mesure $d\check{\mu}_h^P$, $\overline{\Omega} - \check{\Omega}$ étant de mesure $- d\mu_h^P$ nulle (c'est-à-dire h-négligeable). En ce sens la nouvelle axiomatique contient l'ancienne.

4. *Les réduites dans $\overline{\Omega}$ quelconque.* — Si $e \subset \Gamma$, l'enveloppe inférieure des fonctions surharmoniques $\geqq 0$ qui majorent chacune h dans un voisinage de e est une fonction harmonique dite réduite h_e et valant $\overline{\mathcal{D}}_{\varphi_e,h}$.

Dans le cas de e compact, $h_e(P)$ définit pour P fixé (d'après M[lle] L. Naïm) une capacité de Choquet alternée d'ordre infini. En général $h_e(P)$ sera la capacité extérieure correspondante. Mais la capacité intérieure ne vaut $\underline{\mathcal{D}}_{\varphi_e,h}(P)$ (ce qui est indépendant de P) que si φ_A est h-résolutive pour tout compact A.

5. L'axiome $\mathcal{A}_h$ est équivalent aux conditions suivantes :

$\mathcal{A}'_h$: La fonction caractéristique φ_A de tout compact A est h-résolutive.

$\mathcal{A}''_h$: h_A est additive en A compact.

$\mathcal{A}'''_h$: $(h_A)_B = 0$ si A et B sont des compacts disjoints.

6. On étudie facilement le rôle de h; par exemple si $h_1 \leqq h_2$, $\mathcal{A}_{h_2}$ entraîne $\mathcal{A}_{h_1}$. De même on peut comparer les problèmes correspondant à deux $\overline{\Omega}$ dont les

structures uniformes sont comparables. On peut aussi traiter avec la topologie de $\overline{\Omega}$ un problème dans un domaine partiel ω. $\mathcal{A}_h$ pour Ω entraîne la même condition pour ω et de cette étude résulte, sous la condition $\mathcal{A}_h$, que l'ensemble des points-frontière inaccessibles est h-négligeable.

7. Les applications classiques de la mesure harmonique aux fonctions sous-harmoniques ou holomorphes s'étendent. Par exemple si f est holomorphe sur une surface de Rieman hyperbolique Ω plongée dans $\overline{\Omega}$, considérons

$$\Phi = \frac{1}{h}\log(|f|\,e^{-v}) \qquad (v \text{ surharmonique}).$$

Si Φ est bornée supérieurement et tend vers $-\infty$ aux points d'un ensemble non h-négligeable, on conclut (sans supposer $\mathcal{A}_h$) que $f \equiv 0$.

8. *Espace et frontière de Martin.* — Étant donné l'espace de Green Ω, il existe un espace compact $\overline{\Omega}$, unique à une homéomorphie près, où Ω est un sous-espace partout dense (donc ouvert dans $\overline{\Omega}$) tel que le quotient $K(M, P)$ de fonctions de Green $G(M, P)/G(M, P_0)$ (P_0 fixé) admette une limite $K(Q, P)$ quand M tend vers tout $Q \in \Gamma$, de façon que cette fonction-limite corresponde biunivoquement à Q. Cet $\overline{\Omega}$ est indépendant de P_0 et métrisable. On l'appellera espace de Martin car R. S. Martin (2) l'a construit pour un domaine euclidien et sa théorie s'étend.

Pour cet espace de Martin, $\mathcal{A}_h$ est vrai pour tout h, $d\mu_h^P(Q)$ vaut $K(Q,P)\,d\mu_h^{P_0}(Q)$ et tout point « minimal » est accessible.

THÉORIE ERGODIQUE. — *Sur les applications mesurables.*

Note (*) de Mme **Yael Naim Dowker**, présentée par M. Jean Leray.

Soit (X, β, m) un espace mesurable, avec $X \in \beta$ et $m(X) = 1$. Posons β^+ pour l'ensemble des parties A de X, telles que $A \in \beta$ et $m(A) > 0$, et L^+ pour l'ensemble des fonctions $f(x)$, non négatives, bornées, définies sur X, et telles que $m\{x \mid f(x) > 0\} > 0$.

Soit T une application biunivoque de X sur elle-même. Nous supposons que T est mesurable et non singulière. Posons

$$U^*f(x) = \overline{\lim_{n\to\infty}}\, n^{-1}\sum_{i=0}^{n-1} f(T^i x), \qquad U_*f(x) = \underline{\lim_{n\to\infty}}\, n^{-1}\sum_{i=0}^{n-1} f(T^i x),$$

$$U^*m(A) = \overline{\lim_{n\to\infty}}\, n^{-1}\sum_{i=0}^{n-1} m(T^{-i}A), \qquad U_*m(A) = \underline{\lim_{n\to\infty}}\, n^{-1}\sum_{i=0}^{n-1} m(T^{-i}A).$$

(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 49, 1941, p. 137-172.

(*) Séance du 9 janvier 1956.

LEMME 1. — *Si $f(x)\in L^+$ et $U_* f(x) < h(x)$, $h(x)$ étant bornée, mesurable et invariante, il existe une suite de fonctions $f_n(x)\geq 0$ telles que $U^* f_n(x)\leq h(x)$ et $f_n(x)\nearrow_n f(x)$ p. p.*

Démonstration. — Soit

$$E_N=\left\{x \,\Big|\, \min_{1\leq n\leq N} n^{-1}\sum_{i=0}^{n-1} f(T^i x)\leq h(x)\right\},$$

et soit $f_N(x)=f(x)$ si $x\in E_N$ tandis que $f_N(x)=h(x)$ si $x\in X-E_N$. Alors, avec $g_N(x)=h(x)-f_N(x)$,

$$\max_{1\leq n\leq N} n^{-1}\sum_{i=0}^{n-1} g_N(T^i x)\geq 0 \qquad \text{pour tout } x\in X,$$

et par conséquent

$$\sum_{i=0}^{\nu-1} g_N(T^i x)+\sum_{i=0}^{\nu+N-1}|g_N(T^i x)|\geq 0 \quad (^1).$$

Il en résulte que $U_* g_N(x)\geq 0$, donc $U^* f_N(x)\leq h(x)$.

Si $x\in X-E_N$, nous avons $f_N(x)=h(x)<f(x)$; donc $f_N(x)\leq f(x)$ pour tout $x\in X$. En vertu de $U_* f(x)<h(x)$ il existe, pour tout $x\in X$, un entier N tel que

$$\min_{1\leq n\leq N} n^{-1}\sum_{i=0}^{n-1} f(T^i x)\leq h(x).$$

Donc, $E_N\nearrow_N X$, d'où $f_N(x)\nearrow_N f(x)$. Des faits que $f(x)\geq 0$ et $h(x)>U_* f(x)\geq 0$, il s'ensuit que $f_N(x)\geq 0$.

LEMME 2. — *Si $f(x)\in L^+$, il existe une suite de fonctions $g_i(x)\geq 0$ telles que $U^* g_i(x)\leq U_* f(x)$ et $g_i(x)\nearrow_i f(x)$ p. p.*

Démonstration. — Posons $h(x)=U_* f(x)+k^{-1}$. Lemme 1 implique que, pour chaque entier positif k, il existe une suite de fonctions $f_n^k(x)\geq 0$ avec $U^* f_n^k(x)\leq U_* f(x)+k^{-1}$, et $f_n^k(x)\nearrow_n f(x)$ p. p. Donc, pour tout k, il existe un entier n_k tel que, si $A_k=\{x\,|\,f(x)-f_{n_k}^k(x)>k^{-1}\}$, $m(A_k)<2^{-k}$.

Posons $g_i(x)=\inf_{k\geq i} f_{n_k}^k(x)$. Alors, $\{g_i\}$ est une suite non décroissante de fonctions telles que $0\leq g_i(x)\leq f(x)$. Pour chaque $k\geq i$ nous avons $g_i(x)\leq f_{n_k}^k(x)$, donc $U^* g_i(x)\leq U^* f_{n_k}^k(x)\leq U_* f(x)+k^{-1}$, d'où $U^* g_i(x)\leq U_* f(x)$.

Posons $B=\bigcap_{j=1}^{\infty}\bigcup_{k=j}^{\infty} A_k$, alors $m(B)=0$. Pour tout $x\in X-B$ il existe un j tel que $x\notin\bigcup_{k=j}^{\infty} A_k$, donc, pour tout $k\geq j$, $x\notin A_k$. Étant donné $\varepsilon>0$,

(1) Y. N. DOWKER, *Acta Scientiarum mathematicarum*, 12, 1950, p. 164.

choisissons $N = N(x, \varepsilon)$ tel que $N \geqq j$ et $N^{-1} < \varepsilon$. Alors $f(x) - g_N(x) \leqq \varepsilon$, donc $f(x) - g_i(x) \leqq \varepsilon$ pour tout $i \geqq N$. Il résulte que $g_i(x) \nearrow_i f(x)$ pour tout x, sauf dans B de mesure nulle.

LEMME 3. — *Si, pour tout* $A \in \beta^+$, $U^\star \varphi_A \in L^+$, $\varphi_A(x)$ *étant la fonction caractéristique de* A, *pour tout* $A \in \beta^+$, *nous avons* $U_\star \varphi_A \in L^+$.

Démonstration. — Si $A \in \beta^+$, on a $\varphi_A \in L^+$, donc, du lemme 2 il résulte l'existence de fonctions $g_i(x) \geqq 0$ avec $U^\star g_i(x) \leqq U_\star \varphi_A(x)$, et $g_i(x) \nearrow_i \varphi_A(x)$. Donc il y a un j tel que $g_j(x) \in L^+$ et $U_\star \varphi_A(x) \geqq U^\star g_j(x)$, ce qui implique qu'il existe $c > 0$, constant, tel que $B = \{x \mid g_j(x) \geqq c\} \in \beta^+$. On en déduit $g_j(x) \geqq c^{-1} \varphi_B(x)$ et $U^\star g_j(x) \geqq c^{-1} U^\star \varphi_B(x)$. Donc $U_\star \varphi_A(x) \geqq c^{-1} U^\star \varphi_B(x)$, avec $U^\star \varphi_B \in L^+$. Il résulte que $U_\star \varphi_A \in L^+$.

THÉORÈME 1. — *Si, pour tout* $A \in \beta^+$, $U^\star m(A) > 0$ *nous avons également* $U_\star m(A) > 0$ *pour tout* $A \in \beta^+$.

Démonstration:

$$\int_X n^{-1} \sum_{i=0}^{n-1} \varphi_A(T^i x)\, dm = n^{-1} \sum_{i=0}^{n-1} m(T^{-i} A).$$

En vertu des lemmes de Fatou

$$\int_X U_\star \varphi_A(x)\, dm \leqq U_\star m(A) \leqq U^\star m(A) \leqq \int_X U^\star \varphi_A(x)\, dm.$$

Le théorème résulte donc du lemme 3.

THÉORÈME 2. — *Pour qu'il existe une mesure* μ, *invariante et finie, et telle que* $\mu \sim m$ *il faut et il suffit que* $U^\star m(A) > 0$ *pour tout* $A \in \beta^+$.

Démonstration. — A. P. Calderón (²) a démontré ce théorème avec $U_\star m(A)$ remplaçant $U^\star m(A)$. Théorème 1 nous permet de garder $U^\star m(A)$.

COROLLAIRE 1. — *S'il n'existe pas de mesure* μ, *finie et invariante, avec* $\mu \sim m$, *alors il y a un ensemble* $A \in \beta^+$ *tel que* $\lim n^{-1} \sum_{i=0}^{n-1} m(T^i A) = 0$.

COROLLAIRE 2. — *Si* $U^\star m(A) > 0$ *pour tout* $A \in \beta^+$, $\lim n^{-1} \sum_{i=0}^{n-1} m(T^i A)$ *existe pour tels* A.

COROLLAIRE 3. — *Soit* T *ergodique et* m *non atomique. S'il n'y a pas de mesure finie, invariante, et équivalente à* m, *et si* $0 \leqq a \leqq b \leqq 1$, *alors il existe un ensemble* $A \in \beta$ *tel que* $U_\star m(A) = a$ *et* $U^\star m(A) = b$ (³).

M. W. Hurewicz m'a communiqué l'un de ses manuscrits inédits, dont les méthodes ont inspiré celles de cette Note.

(²) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1960.

(³) *Cf.* Y. N. DOWKER, *On measurable transformations in finite measure spaces* (*Annals of Mathematics*, à paraître).

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polygones et les ovales.*

Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'aire d'un polygone convexe à sommets entiers se déduit de ses points entiers intérieurs et périphériques [5 (1)]. Nous étendons cette propriété à des polygones plus généraux. Un théorème sur le centre de gravité du contour d'un ovale suit.

Définitions. — Nous appellerons *polygone simplement croisé*, la figure formée par un polygone convexe et des triangles obtenus en coupant par une droite les prolongements de deux côtés consécutifs (certains de ces triangles peuvent se recouvrir partiellement). *L'aire algébrique* d'un tel polygone est la différence de l'aire du polygone convexe et de la somme des aires des triangles. Ses *sommets* sont les sommets non communs du polygone convexe et des triangles. Un polygone du plan d'un réseau est dit *rationnel*, si toute droite-support d'un côté passe par deux points entiers (et donc par une infinité).

Le *péricentre* d'un ovale est le centre de gravité de son contour.

Théorème 1. — *L'aire algébrique* S *d'un polygone entier simplement croisé, le nombre n de ses triangles et les nombres i et p de ses points entiers intérieurs et périphériques, comptés négativement s'ils appartiennent à un triangle, sont liés par*

$$S + 1 = i + \frac{p}{2} + n. \tag{1}$$

Si un point appartient à plusieurs triangles, ou à un triangle et au polygone convexe, il faut le compter pour chacun d'eux.

a. Deux quelconques des triangles n'empiètent pas l'un sur l'autre. — Si les sommets A_1, B_1, communs à un triangle $M_1 A_1 B_1$ et au polygone croisé, sont suivis d'un sommet C_1 commun à ce dernier et au polygone convexe, nous joignons A_1 et C_1 (*fig.* 1). Nous accouplons deux par deux les triangles restants, tels que $M_2 A_2 B_2$ et $N_2 C_2 D_2$, en menant $A_2 D_2$ (*fig.* 2). Dans les chaînes de triangles consécutifs en nombre impair, nous associons les trois derniers, tels que $M_3 A_3 B_3$, $N_3 C_3 D_3$, $P_3 E_3 F_3$ en traçant $A_3 D_3$ et $C_3 F_3$ (*fig.* 3). Les sommets non utilisés du polygone croisé et les points tels que A_1, C_1, A_2, D_2 et A_3, D_3, C_3, F_3 donnent un polygone entier P_0, non croisé (hachuré dans les figures) pour lequel (Note 5, théorème 1)

$$1 + S_0 = i_0 + \frac{p_0}{2}. \tag{2}$$

(*) Séance du 9 janvier 1956.

(1) Notes 1, 2, 3, 4, 5, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 483, 583, 935 et **241**, 1955, p. 274 et 686. *Autre démonstration du théorème* 1 *de la Note* 5 : Décomposons le polygone en triangles absolument entiers et vides, donc d'aire 1/2 (Note 3, corollaire du théorème 4). De la *formule d'Euler* $f + s = a + 1$ et de $s = i + p$, $f = 2S$, $3f = 2a - p$, on déduit $+ (p/2) = S + 1$.

Pour les triangles entiers tels que $A_1\,B_1\,C_1$ et les quadrilatères non croisés tels que $A_2\,B_2\,C_2\,D_2$, $A_3\,B_3\,C_3\,D_3$, $C_3\,D_3\,E_3\,F_3$, on a de même

$$(3)\qquad S_k = i_k + \frac{p_k}{2} - 1.$$

En retranchant de (2), membre à membre, toutes les égalités (3), on obtient (1).

b. Certains triangles se recouvrent partiellement (*fig.* 4). — Si deux triangles consécutifs $MA_2\,B_2$, $NC_2\,D_2$ se pénètrent, le polygone P_0 est croisé, mais sans empiètement. D'après (*a*) P_0 et le quadrilatère croisé $A_2\,B_2\,C_2\,D_2$ satisfont (algébriquement) respectivement (2) et (3). Or on vérifie facilement que dans ce cas encore $S = S_0 - \Sigma S_k$, $i = i_0 - \Sigma i_k$, $p = p_0 - \Sigma p_k$.

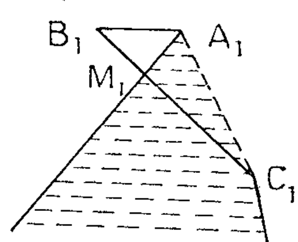


Fig. 1.

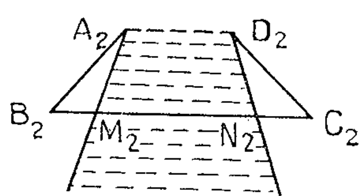


Fig. 2.

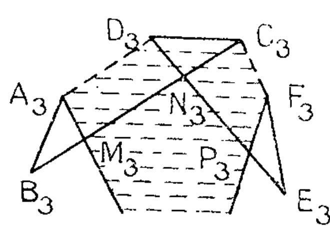


Fig. 3.

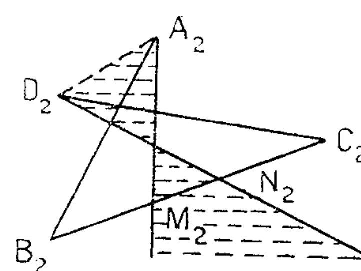


Fig. 4.

Démonstration analogue dans les autres cas de figure (un triangle peut empiéter sur deux autres).

LEMME. — *Tout quadrilatère convexe* ABCD *satisfait la relation d'aires*

$$ABI . ABCD = ABC . ABD,$$

où I *désigne l'intersection des diagonales.*

On peut en effet l'écrire

$$ABI(ABI + BCI + CDI + DAI) = (ABI + BCI)(ABI + DAI) \qquad \text{ou} \qquad ABI . CDI = BCI . DAI,$$

ou

$$IA . IB \sin I . IC . ID \sin I = IB . IC \sin I . ID . IA \sin I.$$

THÉORÈME 2. — *L'aire de tout polygone rationnel peut être calculée par un décompte de points entiers* ([2]).

Nous limiterons la démonstration au cas d'un polygone convexe.

Cas d'un triangle pseudoentier. — Nous nommons ainsi un triangle rationnel ABC, dont deux sommets A, B sont les seuls points entiers du contour. Les droites AC, AB étant rationnelles, elles portent des points entiers autres que A, B. Soient A′, B′ ceux de ces points qui sont le plus près de C. Dans le quadrilatère convexe ABA′B′, le lemme précédent permet d'exprimer ABC par

([2]) *Si les sommets d'un polygone*, rapportés à deux droites principales d'un réseau, *ont des coordonnées rationnelles*, il n'est pas nécessairement rationnel. Une homothétie centrée en un point entier et dont le rapport est le plus petit commun multiple des dénominateurs des coordonnées, le transforme en polygone entier : l'aire se calcule par un décompte.

les aires des polygones entiers ABA', ABB', ABA'B', que nous savons calculer par décompte de points entiers.

Cas d'un polygone convexe quelconque. — A chaque sommet B non entier du polygone, nous associons un triangle pseudoentier : si les deux côtés BA, BC issus de B portent des points entiers, nous en prenons les plus voisins A', C'; si un de ces côtés ne porte pas de point entier, nous prenons sur leurs prolongements, au-delà de B, les points entiers les plus proches A'', C''. En enlevant, respectivement en ajoutant, au polygone les triangles pseudoentiers tels que BA'C' et BA''C'', nous formons un polygone entier simplement croisé, dont nous savons calculer l'aire par décompte de points entiers (théorème 1).

Théorème 3. — *Le rapport dans lequel le péricentre d'un ovale divise les cordes qui y passent est compris entre* $1/3$ *et* 3 [3]. Il tend vers ces limites pour certains triangles.

Il suffit de le démontrer pour un polygone convexe.

Cas du triangle. — Soient M, M', M'' les milieux des côtés a, b, c du triangle ABC, m le point qui partage M''M' dans le rapport b/c et h la hauteur relative à a. Le péricentre P du triangle divise mM dans le rapport $a/(b+c)$. La distance de P à BC est donc supérieure à $h/4$, et le rapport dans lequel P divise une corde centrale s'appuyant sur a est inférieur à 3. Le rapport tend vers 3 pour la corde centrale par A, si h/a tend vers zéro (avec $\hat{A}$ obtus), car alors $a/(b+c)$ tend vers 1.

Cas d'un polygone convexe quelconque. — Soit P le péricentre du polygone ABCDEFG, MN la corde de rapport PN/MN maximum, CD le côté qui porte M (ou un de ces côtés si M est un sommet) et I l'intersection des droites AB, CD. Le péricentre P' du polygone AIDEFG est plus près de la droite CD que P, car le centre de gravité de la ligne brisée BIC en est plus rapproché que celui de BC. La droite NP' coupe donc DI en un point M' tel que $P'N/P'M > PN/PM$. (Si N était sur BC, on augmenterait encore le rapport P'N/P'M' en y remplaçant N par l'intersection N' de M'P' avec le contour du nouveau polygone. De même si NP' coupait le prolongement de DI, on remplacerait M' par l'intersection de NP' avec ce contour.)

On peut répéter cette opération (qui diminue chaque fois d'une unité le nombre de sommets et augmente le rapport P_iN_i/P_iM_i), jusqu'à ce que le polygone soit un triangle, ou un trapèze PQRS, dont la grande base PQ est portée par la droite CD.

Dans ce dernier cas, prenons sur le prolongement de QP un point T. Les droites TS et QR se coupent en U. Il suffit de prendre T suffisamment loin de P pour que le péricentre du triangle TQU soit plus bas que celui du trapèze, ce qui remplace encore le rapport PN/PM du trapèze par un rapport supérieur du triangle.

---

(3) Conjecture pour E_n : le rapport est compris entre $1/(n+1)$ et $n+1$.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les variétés à structure de presque-produit complexe*. Note (*) de M. **Gilles Legrand**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition et étude des structures de presque-produit complexe. Torsion d'une telle structure. Énoncé de conditions équivalentes à la nullité de la torsion.

1. Soit V_m une variété différentiable de classe C^∞, de dimension m. T_x^c désignera le complexifié de l'espace T_x tangent au point $x \in V_m$. Une structure de *presque-produit complexe* ([1]) (nous dirons brièvement une Π-structure) est définie sur V_m par la donnée de deux champs, de classe C^∞, de sous-espaces supplémentaires de T_x^c, T_1 et T_2 ($\dim T_1 = n_1$, $\dim T_2 = n_2$; $n_1 + n_2 = m$). Tout vecteur v de T_x^c est la somme de deux vecteurs $P_1 v \in T_1$ et $P_2 v \in T_2$. λ étant une constante (complexe ou réelle) $\neq 0$, nous définissons l'opérateur linéaire $\mathcal{J}$ sur T_x^c par : $\mathcal{J} = \lambda(P_1 - P_2)$. On a : $\mathcal{J}^2 = \lambda^2\,\mathrm{Id}$. Si P_1 et P_2 sont complexes conjugués (m pair) et si $\lambda^2 = -1$, $\mathcal{J}$ détermine une structure presque complexe ([2]).

2. Les vecteurs propres de $\mathcal{J}$ associés à la valeur propre λ (resp $-\lambda$) sont les vecteurs de T_1 (resp T_2). Une base (e_i) de T_x^c (i et tout indice minuscule latin $= 1, \ldots, m$) sera dite *adaptée* si $e_\alpha \in T_1$, $e_A \in T_2$ (α et tout indice grec $= 1, \ldots, n_1$; A et tout indice majuscule latin $= n_1 + 1, \ldots, m$). L'ensemble des bases adaptées admet une structure naturelle d'espace fibré principal $E(V_m)$ de base V_m, de groupe structural isomorphe à $GL(n_1, C) \times GL(n_2, C)$. Soit (θ^i) la cobase duale de la base adaptée (e_i); une r-forme extérieure (à valeurs complexes) définie sur V_m est dite *pure de type* (p, q) $(p + q = r)$ si, dans son expression locale par rapport à la base (e_i), les termes non nuls sont de degré p (resp. q) par rapport aux (θ^α) [resp. (θ^A)]. Toute forme admet une décomposition canonique en somme de formes pures.

Sur l'espace des r-formes extérieures nous définissons deux opérateurs C et M associant à toute r-forme $\underset{r}{\varphi}$ les r-formes $C\underset{r}{\varphi}$ et $M\underset{r}{\varphi}$ déterminées par

$$C\underset{r}{\varphi}(v_1, \ldots, v_r) = \underset{r}{\varphi}(\mathcal{J}v_1, \ldots, \mathcal{J}v_r), \qquad M\underset{r}{\varphi}(v_1, \ldots, v_r) = \sum_{k=1}^{k=r} \underset{r}{\varphi}(v_1, \ldots, \mathcal{J}v_k, \ldots, v_r)$$

où $v_1, \ldots, v_r$ sont r vecteurs quelconques de T_x^c ([3]). C et M transforment

(*) Séance du 9 janvier 1956.

([1]) Spencer, *Differentiable manifolds*, notes miméographiées de Princeton University.

([2]) Si P_1 et P_2 sont réels, V_m est munie d'une structure de *presque-produit réel*. En particulier pour m pair et $n_1 = n_2 = m/2$ on obtient une structure presque paracomplexe (*cf.* P. Libermann, *Ann. Mat.*, 36, 1954).

([3]) La notation $C\varphi(v_1, \ldots, v_r)$ représente la valeur de la forme $C\varphi$ pour $v_1 \wedge \ldots \wedge v_r$. Ces opérateurs sont ceux de Lichnerowicz dans le cas presque-complexe.

une forme pure $\varphi_{p,q}$ de type (p, q) en une forme pure de même type : $C\varphi_{p,q} = (-1)^q \lambda^{p+q} \varphi_{p,q}$, $M\varphi_{p,q} = \lambda(p-q)\varphi_{p,q}$. C et M commutent.

3. Considérons un recouvrement de V_m par des ouverts munis chacun d'une section locale (de classe C^∞) de $E(V_m)$. La section locale au-dessus de l'ouvert U étant définie par (θ^i), posons

$$d\theta^\alpha = \frac{1}{2} c^\alpha_{\beta\gamma} \theta^\beta \wedge \theta^\gamma + c^\alpha_{\beta C} \theta^\beta \wedge \theta^C + \frac{1}{2} t^\alpha_{BC} \theta^B \wedge \theta^C,$$

$$d\theta^A = \frac{1}{2} t^A_{\beta\gamma} \theta^\beta \wedge \theta^\gamma + c^A_{\beta C} \theta^\beta \wedge \theta^C + \frac{1}{2} c^A_{BC} \theta^B \wedge \theta^C,$$

avec

$$c^\alpha_{\beta\gamma} + c^\alpha_{\gamma\beta} = 0, \qquad c^A_{BC} + c^A_{CB} = 0, \qquad t^A_{\beta\gamma} + t^A_{\gamma\beta} = 0, \qquad t^\alpha_{BC} + t^\alpha_{CB} = 0.$$

On vérifie que les (t^i_{jk}), où l'on prend $t^\alpha_{jk} = 0$ pour j ou $k \leqq n_1$, $t^A_{jk} = 0$ pour j ou $k > n_1$, sont les composantes d'un tenseur une fois contravariant, deux fois covariant. Nous l'appelons *tenseur de torsion* de la Π-structure. La 1-forme vectorielle T associée, définie par $T^i = 1/2\, t^i_{jk} \theta^j \wedge \theta^k$, est la *forme de torsion*,

Nous dirons qu'une Π-structure est *intégrable* si, au voisinage de chaque point de V_m, les sous-espaces T_1, resp. T_2, peuvent être définis par $dz^A = 0$, resp. $dz^\alpha = 0$, où les (z^i) sont m fonctions complexes. Le tenseur de torsion est alors nul. La réciproque est vraie au moins dans le cas où V_m et la Π-structure sont de classe C^ω [4].

4. Soit φ une r-forme extérieure. On peut établir la relation

$$C\,d\varphi + d\,CM\varphi - M\,d\,C\varphi = 4C(\varphi \circ T), \tag{1}$$

où $(\varphi \circ T)$ désigne la $(r+1)$-forme de composantes

$$(\varphi \circ T)_{l_1 \ldots l_{r+1}} = \frac{1}{2(r-1)!} \varepsilon^{jki_2 \ldots i_r}_{l_1 \ldots l_{r+1}} \varphi_{i_1 i_2 \ldots i_r} t^{i_1}_{jk}.$$

Le calcul se fait simplement pour une forme pure. $d\varphi$ est alors somme de quatre formes pures.

L'application de la relation (1) à une 1-forme arbitraire permet d'exprimer les composantes du tenseur de torsion en coordonnées locales : on obtient une extension de la formule d'Eckmann-Frölicher [5].

Étant donnés deux champs de vecteurs u et v, les valeurs prises pour $(u \wedge v)$ par les deux membres de (1), où φ est une 1-forme, sont égales quelle que soit φ; on en déduit

$$[\mathcal{J}u, \mathcal{J}v] + \lambda^2 [u, v] - \mathcal{J}[\mathcal{J}u, v] + \mathcal{J}[\mathcal{J}v, u] = -4\lambda^2 T(u, v), \tag{2}$$

où $T(u, v)$ est le vecteur de composantes $T^i(u, v) = t^i_{jk} u^j v^k$, le symbole [ ]

(4) Pour une structure de presque-produit réel, cette réciproque est vraie même si l'on ne se place pas dans le cas analytique.

(5) *Math. Ann.*, 129, 1955, p. 60.

ayant la signification habituelle du crochet de champs de vecteurs. Pour que la Π-structure soit sans torsion, il faut et il suffit que le premier membre de (2) soit nul quels que soient les champs de vecteurs u et v.

Posons $\tilde{d} = C^{-1} dC$. De (1) on déduit

$$(d\tilde{d} + \tilde{d}d)\varphi = \frac{4}{\lambda^{2(r+2)}}[\lambda^2 dC(C\varphi \circ T) + C(Cd\varphi \circ T)]. \tag{3}$$

En explicitant le second membre, on voit que la condition nécessaire et suffisante pour que la Π-structure soit sans torsion est que $(d\tilde{d} + \tilde{d}d)\varphi$ soit nul pour toute forme φ d'un degré donné $r \leq m - 2$ [6].

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les transformations affines d'une variété presque hermitienne compacte*. Note de Mme **Madhumalati Apte** et M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Toute transformation infinitésimale (t. i.) d'une variété presque hermitienne compacte qui préserve la structure presque complexe et la première connexion canonique est un automorphisme. D'un théorème sur les variétés à connexion euclidienne, on déduit qu'il en est de même par la deuxième connexion, si le groupe d'holonomie correspondant est irréductible [1].

1. Étant donnée une variété différentiable V_{2n} admettant la structure presque complexe $\mathcal{J}(\mathcal{J}^2 = -E)$, donnons-nous sur V_{2n} une métrique riemannienne invariante par $\mathcal{J}$; V_{2n} est ainsi douée d'une structure presque hermitienne. Soit $\varepsilon^b(V_{2n})$ l'espace fibré principal des repères (complexes) adaptés à cette structure presque hermitienne. Une connexion presque hermitienne est une connexion infinitésimale sur $\varepsilon^b(V_{2n})$. Toute connexion euclidienne, c'est-à-dire toute connexion sur l'espace $\varepsilon(V_{2n})$ des repères réels orthonormés, induit une connexion presque hermitienne. L'un de nous [2] a introduit sous le nom de *première connexion canonique* la connexion presque hermitienne induite par la connexion riemannienne définie par la métrique.

Dans un voisinage U muni de repères $(\varepsilon_\alpha, \varepsilon_{\alpha^*})$ de $\varepsilon^b(V_{2n})$ et des corepères duaux $(\theta^\alpha, \theta^{\alpha^*} = \overline{\theta}^\alpha)$, la connexion riemannienne γ rapportée à ces repères est définie par la matrice de formes différentielles locales (π^i_j) ou par les coefficients $\gamma^i_{jk}(\pi^i_{jk} = \gamma^i_{jk}\theta^k)$. La première connexion canonique est définie par la

---

(6) Pour le cas presque-complexe, *cf.* W. V. D. Hodge, *Rendiconti di Mat.*, Roma, **11**, 1952.

(1) Ces résultats sont à rapprocher de résultats analogues de K. Yano, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 328-347 et K. Nomizu, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1308.

(2) A. Lichnerowicz, *Arch. Math.*, 5, 1954, p. 207-215; dans la suite $i, j, \ldots = 1, \ldots, 2n$ $\alpha, \beta = 1, \ldots, n$, $\alpha^* = \alpha + n$.

matrice (π^{α}_{β}) et

$$d\theta^{\alpha} = \theta^{\beta} \wedge \pi^{\alpha}_{\beta} - a^{\alpha}{}_{\gamma^*\beta}\,\theta^{\beta} \wedge \theta^{\gamma^*} + \frac{1}{2} t^{\alpha}_{\beta^*\gamma^*}\,\theta^{\beta^*} \wedge \theta^{\gamma^*},$$

où le premier tenseur de torsion de la connexion est $a^{\alpha}{}_{\gamma^*\beta} = -\gamma^{\alpha}_{\gamma^*\beta}$ et où t n'est autre que le tenseur de torsion de la structure presque complexe. A V_{2n}, Ehresmann et Mlle Libermann ([3]) associent une *seconde connexion canonique* $(\omega^{\alpha}_{\beta})$ avec

$$d\theta^{\alpha} = \theta^{\beta} \wedge \omega^{\alpha}_{\beta} - a_{\gamma\beta}{}^{\alpha}\,\theta^{\beta} \wedge \theta^{\gamma} + \frac{1}{2} t^{\alpha}_{\beta^*\gamma^*}\,\theta^{\beta^*} \wedge \theta^{\gamma^*}$$

et l'on a

$$\omega^{\alpha}_{\beta} = \pi^{\alpha}_{\beta} + a_{\beta\gamma}{}^{\alpha}\,\theta^{\gamma} - a^{\alpha}{}_{\gamma^*\beta}\,\theta^{\gamma^*}.$$

2. Une transformation de V_{2p} préservant la structure presque complexe et la métrique est un *automorphisme* de la structure presque hermitienne. Une transformation affine pour une connexion est une transformation laissant invariante cette connexion. Mêmes définitions pour les t. i. $\mathcal{L}(X)$ déterminées par des champs de vecteurs X. Soit $\mathcal{L}(x)$ une t. i. préservant la structure presque complexe et la première connexion canonique ; $\mathcal{L}(X)$ est alors permutable avec la décomposition selon les types définis par $\mathcal{J}$; $\mathcal{L}(X)$ laissant invariante la connexion, laisse invariant le premier tenseur de torsion. Si $\mathcal{L}(X)\gamma$ désigne le tenseur déduit de la connexion riemannienne γ, on a

$$(1) \qquad (\mathcal{L}(X)\gamma)^{i}_{jk} = 0 \qquad (\text{sauf pour type } j = \text{type } k \neq \text{type } i).$$

Si D_k est l'opérateur de dérivation covariante de la connexion riemannienne, $R^{i}{}_{j,kl}$ le tenseur de courbure

$$(2) \qquad (\mathcal{L}(X)\gamma)^{i}_{jk} = D_k D_j X^i + R^{i}{}_{j,rk} X^r$$

On déduit aussi de (1)

$$(3) \qquad D_k D^k X^i + R^{i}{}_{r} X^r = 0, \qquad D_k D_i X^i = 0,$$

où R_{ij} est le tenseur de Ricci de la métrique riemannienne.

Supposons V_{2n} compacte et soit ξ la 1-forme identifiée à X par la dualité définie par la métrique, K l'opérateur de Ricci $\xi_r \to 2 R_i{}^r \xi_2$; (3) est équivalent à

$$(4) \qquad \Delta\xi = K\xi, \qquad d\,\delta\xi = 0$$

et l'on sait ([4]) que (4) caractérise, sur une variété riemannienne compacte, orientable les isométries infinitésimales.

THÉORÈME 1. — *Le plus grand groupe connexe de transformations affines (pour la première connexion) qui conservent la structure presque complexe d'une*

([3]) Dans le cas hermitien cette connexion est due à J. A. Schouten ; dans le cas presque hermitien *cf.* EHRESMANN et LIBERMANN, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1281.

([4]) A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 726.

variété presque hermitienne compacte coïncide avec le plus grand groupe connexe d'automorphismes de la variété.

3. Soit V_m une variété munie d'une métrique riemannienne g et pour cette métrique, d'une connexion euclidienne γ (pouvant présenter de la torsion); supposons que le groupe d'holonomie homogène Ψ correspondant soit *irréductible*; γ étant défini par (ω^i_j), nous introduisons la connexion $\bar{\gamma}$ défini par

$$\bar{\omega}^i_j = \omega^i_j - 2S^i_{jk}\theta^k,$$

où S est le tenseur de torsion de γ. Si $\mathcal{L}(X)$ définit une t. i. affine par γ'.

$$\nabla_k \bar{\nabla}_j X^i + R^i_{j,rk} X^k = 0 \tag{5}$$

où ∇_k et $R^i_{j,kl}$ correspondent a $\bar{\gamma}$, $\bar{\nabla}_j$ a $\bar{\gamma}$. Si l'on pose :

$$t_{ij} = [\mathcal{L}(X)g]_{ij}, \qquad u^i = X_j t^{ij},$$

on déduit de (5) $\nabla_k t_{ij} = 0$ et, d'après l'irréductibilité de Ψ, $t_{ij} = c g_{ij}$ ($c = \text{const.}$). Un calcul local simple donne alors

$$\bar{\nabla}_i u^i = \frac{1}{2} t_{ij} t^{ij}.$$

Si V_m est compact, orientable, il vient par intégration sur V_m, $t_{ij} = 0$.

THÉORÈME 2. — *Le plus grand groupe connexe $A^0(V_m)$ de transformations affines d'une variété compacte, orientable à connexion euclidienne et à groupe d'holonomie homogène irréductible préserve la métrique.*

Des raisonnements développés par Nomizu [1] dans le cas des variétés riemanniennes, il résulte que si Ψ est irréductible, tout sous-groupe compact du groupe $A(V_m)$ de toutes les transformations affines de V_m, préserve encore la métrique.

COROLLAIRE. — *Si pour une variété presque hermitienne compacte, le groupe d'holonomie Ψ de la 2e connexion canonique est irréductible, le plus grand groupe connexe de transformations affines pour cette connexion qui conservent la structure presque complexe coïncide avec le plus grand groupe connexe d'automorphismes de la variété.*

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Connexions euclidiennes canoniquement associées à certaines structures presque-produit.* Note de M. **André Aragnol**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le théorème 1 donne des conventions permettant d'associer une connexion euclidienne à un champ de n-éléments plans munis d'une métrique euclidienne. Applications : espaces de Finsler et de Minkowski.

1. Soit V une variété différentiable de dimension m sur laquelle existe un champ régulier de n-éléments plans C et un champ supplémentaire C'. L'es-

pace des vecteurs tangents à V en M sera noté T_M, le sous-espace de dimension n de T_M qui constitue l'élément de C au point M sera noté C_M et C'_M désignera le sous-espace supplémentaire appartenant à C'. Nous conviendrons une fois pour toutes que $r, s, t = 1, \ldots, n$; $\rho, \sigma, \tau = n+1, \ldots, m$ et $i, j, k = 1, \ldots, m$. Un repère (e_i) en M sera dit adapté si $e_r \in C_M$ et $e_\rho \in C'_M$. R et R_a désignerons respectivement l'espace des repères ordinaires et l'espace des repères adaptés tandis que l'espace des n-repères (e_r) tels que $e_r \in C_M$ sera noté R_C. R, R_a et R_C sont des espaces fibrés principaux de base V. Nous appellerons C-connexion linéaire, toute connexion dans R_C et nous noterons D la différentiation covariante associée. Enfin T^p_C et $T^q_{C'}$ désigneront les espaces fibrés de base V dont les fibres sont respectivement les $p_{\text{ème}}$ et $q_{\text{ème}}$ puissances extérieures de C_M et C'_M.

2. *Torsion.* — La forme vectorielle fondamentale, dont l'expression pour $(e_i) \in R$ est la suite des m formes (ω^i) qui constituent le corepère dual de (e_i), induit une forme vectorielle (ω^r, ω^ρ) sur R_a et les n formes (ω^r), invariantes par toute transformation linéaire n'affectant pas (e_r) définissent une forme vectorielle ω sur R_C. Nous appellerons *Torsion* de la C-connexion considérée, la différentielle covariante $D\omega$.

3. Nous supposerons désormais qu'il existe, relativement à la structure fibrée de R_C, un tenseur affine symétrique g_{rs} et que ce tenseur détermine dans chaque C_M une structure d'espace vectoriel proprement euclidien. On peut alors définir l'espace R^0_C des n-repères orthonormaux de C. Une C-connexion sera dite euclidienne si elle induit une connexion dans R^0_C.

THÉORÈME I. — *Il existe une C-connexion euclidienne et une seule telle que :*

1° $D\omega$ *s'annule sur* T^2_C.

2° *La forme* $\sum_k D\omega^r \wedge \omega_r$ *s'annule sur* $T^2_C \wedge T^1_{C'}$.

Supposons que, par rapport à des repères adaptés (e_i) tels que $(e_r) \in R^0_C$, on ait $d\omega^r = \sum_{i<j} h^r_{ij}\omega^i \wedge \omega^j$, et que les formes ω^r_s définissant la connexion s'écrivent

$$\omega^r_s = \sum_t C^r_{st}\omega^t + \sum_\rho C^r_{s\rho}\omega^\rho, \qquad \text{avec} \qquad C^r_{si} + C^s_{ri} = 0.$$

En recourant à une technique classique de permutation circulaire d'indices, la convention 1° permet de calculer les C^r_{st} :

$$2C^r_{st} = h^r_{st} + h^s_{tr} - h^t_{rs}.$$

La convention 2° permet alors d'effectuer le calcul des $C^r_{s\rho}$:

$$C^r_{s\rho} = h^r_{\rho s} - h^s_{\rho r}.$$

4. *Cas particuliers.* — *a.* Supposons que C' soit le champ orthogonal à C par rapport à une métrique riemannienne qui induit naturellement sur C_M et

sur C'_M une structure d'espace vectoriel euclidien. Une C-connexion euclidienne et une C'-connexion euclidienne déterminent manifestement sur V une connexion euclidienne dont le groupe d'holonomie en M conserve C_M et C'_M, et réciproquement.

THÉORÈME II. — *Si* V *est muni d'une métrique riemannienne et si* C *et* C' *sont orthogonaux, il existe une connexion euclidienne et une seule dont le groupe d'holonomie en* M *conserve* C_M *et* C'_M *et qui induit une* C*-connexion et une* C'*-connexion satisfaisant toutes les deux aux conventions du théorème* I.

b. Cas des espaces d'éléments linéaires à connexion euclidienne. Nous reprenons les notations de (1). Soit $g : W_{2n-1} \to H(1)$ la section canonique de H(1) et $\bar{\theta}_i$ les restrictions à $g(W_{2n-1})$ des formes θ_i. Le système $\bar{\theta}_i = 0$ détermine un champ transversal C de n-éléments dans W_{2n-1}, champ qui définit le transport des éléments d'appui parallèlement à eux-mêmes. p et f permettent d'identifier les vecteurs de T_{3n-1} à ceux de C et d'associer par suite une C-connexion à toute connexion euclidienne d'éléments linéaires.

THÉORÈME III. — *Étant donnée une métrique proprement euclidienne dans* T_{3n-1}, *il existe dans* H(n) *une connexion et une seule telle que :*

1° *Sur une fibre de* W_{2n-1}, $\bar{\theta}_i$ *se réduit à* du_i.

2° *La* C*-connexion associée satisfait aux conventions du théorème* I.

C'est en particulier le cas des espaces de Finsler et la démonstration de ce théorème ne diffère pas essentiellement de celle donnée dans (2).

5. *Quelques propriétés des* C*-connexions canoniques.* — *a.* Si $\sum_r D\omega^r \wedge \omega_r = 0$, on a $h^r_{\rho\sigma} = 0$. Il en résulte que le système $\omega^r = 0$ (champ C') est complètement intégrable.

Le cas le plus important entrant dans cette catégorie est celui des espaces fibrés munis d'un champ transversal C. C' est alors le champ tangent aux fibres et C peut être muni, soit de la métrique induite par la projection sur la base si celle-ci est riemannienne, soit d'une métrique donnée *a priori* (cas des espaces d'éléments linéaires à connexion euclidienne).

b. Si C est complètement intégrable, la C-connexion induit une connexion riemannienne sur toute variété intégrale W. Si la structure presque-produit est du type envisagé au paragraphe précédent, W est un revêtement de la base B. Si celle-ci est simplement connexe et si la métrique est donnée *a priori* dans C, toute variété intégrale W permet donc de doter B d'une métrique et d'une connexion riemanniennes. C'est en particulier le cas des espaces de Finsler pour lesquels $R_{oi,kl} = 0$ (3) et tout spécialement des espaces de Minkowski. Dans ce dernier cas $R_{ij,kl} = 0$: W est localement euclidienne.

(1) A. ARAGNOL, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1426.

(2) E. CARTAN, *Les espaces de Finsler*, p. 10-17.

(3) A. LICHNEROWICZ, *Comm. Math. Helv.*, 22, 1949, p. 290-300.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les équations de compatibilité relatives au mouvement d'un gaz.* Note (*) de M. **Ratip Berker**, présentée par M. Joseph Pérès.

Considérons un fluide compressible satisfaisant aux hypothèses suivantes (que j'appellerai hypothèses H) : le fluide est dénué de viscosité et il est thermiquement non conducteur ([1]). Les équations qui régissent le mouvement d'un tel fluide sont les suivantes :

$$(1) \qquad \rho\left(\vec{\gamma}-\vec{F}\right)+\overrightarrow{\text{grad}}\, p=0,$$

$$(2) \qquad \rho'_t+\text{div}\left(\rho\vec{V}\right)=0,$$

$$(3) \qquad f(\rho, p, s)=0,$$

$$(4) \qquad \frac{ds}{dt}=0.$$

Dans ces équations $\vec{V}$ désigne la vitesse, $\vec{\gamma}$ l'accélération, $\vec{F}$ la force extérieure par unité de masse, ρ la densité, p la pression et s l'entropie spécifique.

Je me propose d'éliminer ρ, p et s entre les équations (1)-(4) et de former les conditions de compatibilité de ces équations ([2]); ces conditions que je désignerai par (E) ne contiennent par conséquent que $\vec{V}$ et $\vec{F}$; les équations (E) constituent donc les conditions nécessaires et suffisantes pour que, $\vec{F}$ étant donné, le champ de vitesses $\vec{V}$ convienne au mouvement d'un fluide vérifiant les hypothèses H; en formant les équations (E) on ne fait aucune hypothèse sur l'équation d'état (3) et en particulier on ne suppose pas que le fluide soit un gaz parfait.

Une fois $\vec{V}$ solution des équations (E) connu, la détermination des valeurs de ρ et de p et celle de la forme de l'équation d'état s'effectuent à l'aide de relations simples ([3]).

(*) Séance du 4 janvier 1956.

([1]) Une partie du contenu de cette Note a été exposée au Congrès International des Mathématiciens d'Amsterdam en 1954, mais aucun des résultats n'a été publié dans les Comptes rendus du Congrès.

([2]) Il ne s'agit pas seulement d'éliminer ρ, p et s entre les équations (1)-(4) : les équations (E) tiennent compte de la relation (3) qui ne contient que ces trois variables.

([3]) C'est Friedmann qui a réussi le premier à éliminer ρ et p entre les équations (1) et (2). (*Cf.* entre autres *Comptes rendus*, 163, 1916, p. 219); Friedmann ne prend pas en considération les équations (3) et (4). M. Kiebel a donné une forme différente aux résultats de Friedmann. La bibliographie complète sera insérée dans un mémoire que je compte publier par ailleurs.

Posons

$$\vec{j} = \vec{\gamma} - \vec{F}, \qquad \mu = \vec{V}.\vec{j}, \qquad \theta = \operatorname{div} \vec{V},$$

$$\vec{a} = \vec{j}'_t + \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu + \overrightarrow{\text{rot}}.\vec{j} \wedge \vec{V} - \theta \vec{j}.$$

Je suppose que l'on a $\vec{a}.\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j} \neq 0$, $\overrightarrow{\text{grad}}\,\theta.\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j} \neq 0$.

Posons encore

$$b = \frac{\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{a} \wedge \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j}}{\vec{a}.\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j}}, \qquad \lambda = -\vec{V}.\vec{b} - \theta, \qquad \varpi = \frac{\vec{a}.\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j}}{\overrightarrow{\text{grad}}\,\theta.\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j}},$$

$$\vec{c} = \theta(\varpi'_t + \lambda\varpi)\, \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j} + (\mu - \theta\varpi)\, \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{a} + \lambda\left(\vec{a} \wedge \vec{j}\right).$$

On obtient les équations de compatibilité sous la forme suivante :

$$(\text{E}) \quad \begin{cases} \vec{j}.\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j} = 0, & \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{b} = 0, \\ \vec{b}'_t - \overrightarrow{\text{grad}}\,\lambda = 0, & \vec{a} - \theta\varpi\vec{b} - \overrightarrow{\text{grad}}(\theta\varpi) = 0, \\ \vec{c}.\overrightarrow{\text{grad}}\,\theta = 0. & \end{cases}$$

Soit $\vec{V}$ un champ de vitesses satisfaisant à ces équations. ρ et p sont donnés par les relations suivantes

$$(5) \qquad \rho = e^{\int \vec{b}.d\vec{P} + \lambda\, dt}, \qquad p = -\int \rho\vec{j}.d\vec{P} + f(t).$$

La fonction $f(t)$ est déterminée à une constante additive près par la relation

$$(6) \qquad \frac{dp}{dt} = -\rho\theta\varpi.$$

Quand les relations précédentes sont vérifiées ϖ est de la forme $\varpi = \varpi(\rho, p)$. L'équation d'état s'obtient en écrivant $s = g(\rho, p)$ où la fonction g est une intégrale de l'équation

$$(7) \qquad g'_\rho + \varpi g'_p = 0.$$

La détermination de l'équation d'état se ramène donc à l'intégration d'une équation différentielle ordinaire du premier ordre.

Dans les cas mis de côté $\left(\vec{a}.\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j} = 0,\ \overrightarrow{\text{grad}}\,\theta.\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j} = 0\right)$ les équations (E) s'obtiennent encore, mais sous une forme différente ([4]).

Si l'on suppose que le mouvement est permanent ou qu'il est plan ou de révolution, les équations (E) se simplifient notablement et certaines d'entre elles sont satisfaites d'elles-mêmes et disparaissent.

([4]) Les équations (E) sont plus générales que les équations de Munk et Prim (ou équations de Hicks, Guenther et Wasserman) puisque ces dernières nécessitent : 1° que l'équation d'état soit de la forme $\rho = P(p).S(s)$ (gaz de Prim); 2° que le mouvement soit permanent; 3° que $\vec{F} = 0$, toutes hypothèses que l'on ne fait pas ici.

Les équations (E) permettent d'appliquer aux gaz la méthode indirecte d'une manière avantageuse ([5]). En faisant abstraction de $\vec{F}$ qui est supposé connu, les équations (E) sont purement cinématiques et ne dépendent que de l'inconnue $\vec{V}$. Faisons sur $\vec{V}$ des hypothèses qui ne le déterminent pas entièrement (forme géométrique des lignes de courant, forme analytique des composantes de $\vec{V}$, etc.) et portons l'expression de $\vec{V}$ qui en résulte dans les équations (E). S'il est possible de déterminer $\vec{V}$ à l'aide de ces équations, les relations (5)-(7) permettent d'obtenir ρ et p à l'aide de quadratures et l'équation d'état par l'intégration d'une équation différentielle ordinaire du premier ordre. Pour chaque champ de vitesses acceptable on obtient ainsi l'équation d'état des gaz qui peuvent effectuer un mouvement avec ce champ de vitesses.

La méthode indirecte telle qu'elle vient d'être décrite fournit l'équation d'état à la fin du calcul. Peut-on dès le début fixer la forme de l'équation d'état, c'est-à-dire distinguer parmi les solutions des équations (E) celles qui conviennent à un gaz possédant une équation d'état de forme donnée ? Une réponse positive à cette question peut être fournie pour un gaz de Prim et pour un gaz parfait, en supposant le mouvement permanent dans les deux cas. Dans le premier cas il faut ajouter aux équations (E) la relation

$$\overrightarrow{\mathrm{rot}}\left(\frac{\theta}{\mu}\vec{j}\right) = 0,$$

et dans le second cas la relation

$$\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\frac{\mu}{\theta} = (1-\gamma)\vec{j} + \frac{\vec{V}\wedge\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{j}}{\theta}, \qquad \left(\gamma = \frac{c_p}{c_v}\right).$$

On a ainsi obtenu la caractéristique cinématique des gaz de Prim et celle des gaz parfaits.

En appliquant la méthode exposée ci-dessus j'ai obtenu de nombreuses solutions exactes se rapportant à diverses classes de mouvements (mouvements permanents ou non permanents; mouvements plans, de révolution ou quelconques).

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'influence de l'accélération sur la portance d'une maquette d'aile.* Note (*) de M. **Jean Luneau**, présentée par M. Joseph Pérès.

La maquette d'aile utilisée est du type Clark Y-18, ses caractéristiques sont : profondeur de la maquette : 13,5 cm; longueur de la maquette : 50 cm; épaisseur du profil : 2,40 cm.

([5]) Sur la méthode indirecte Cf. *Advances in Applied Mechanics*, éd. par von Mises et von Kármán, V. 2, 1951, article de Neményi, p. 123-151.

(*) Séance du 28 novembre 1955.

La maquette, immergée dans l'eau à une profondeur de 35 cm, est entraînée d'un mouvement uniformément accéléré. Un dispositif dynamométrique de faible inertie permet l'enregistrement instantané et continu de la portance tout au long du mouvement. Pour chaque angle d'incidence, des séries d'essais ont été réalisées avec différentes valeurs de l'accélération.

Les essais ont conduit aux résultats suivants :

a. Pour les faibles angles d'incidence (inférieurs à l'angle de portance maxima), l'accélération a pour effet de diminuer légèrement la portance. La diminution de portance est particulièrement sensible pour les angles très petits (de l'ordre de quelques degrés) et au début du mouvement, alors que le coefficient sans dimensions $F = (\gamma a/v^2)$ (1) garde une valeur non négligeable. Pour un angle d'incidence de 1° et une accélération de 0,860 m/s/s, après 0,50 m de parcours (trois fois et demie la profondeur de la maquette) et avec une vitesse instantanée de 0,900 m/s, le C_z en mouvement accéléré atteint la valeur de 0,335, alors que le C_z en mouvement uniforme pour une même vitesse est trouvé égal à 0,415, soit une réduction de 20 % de la portance pour le mouvement uniformément accéléré.

b. Pour les grands angles d'incidence (supérieurs à l'angle de portance maxima), l'accélération a pour effet d'accroître très sensiblement la portance. Au delà d'un angle de 16°, la portance en mouvement uniforme diminue nettement pour toutes les vitesses, tout en présentant des fluctuations importantes qui reflètent l'instabilité de l'écoulement autour du profil pour ces grands angles d'incidence. Par contre, les portances en mouvement accéléré ne cessent de croître avec l'angle d'incidence, à la condition que le coefficient $F = (\gamma a/v^2)$ garde une valeur suffisante.

Ces résultats sont traduits par les tableaux suivants :

1° Vitesse 0,500 m/s. Accélération 0,320 m/s/s.

Paramètre $F = \frac{\gamma a}{v^2} = 17.10^{-2}$, Nb de Reynolds $\frac{Va}{\nu} = 6.10^4$.

Angles d'incidence.		1°.	6°.	12°.	18°.	21°,30.	26°.	28°.	30°.
Valeurs de 100 C_z	mouv. uniforme.	41,7	75,3	105	64	68	64	72	64
	» accéléré..	34,8	57,5	101	128	148	148	160	172

2° Vitesse 1 m/s. Accélération 0,660 m/s/s.

Paramètre $F = \frac{\gamma a}{v^2} = 8,9.10^{-2}$, Nb de Reynolds $\frac{Va}{\nu} = 1,2.10^5$.

Angles d'incidence.		1°.	6°.	12°.	18°.	21°,30.	26°.	28°.	30°.
Valeurs de 100 C_z	mouv. uniforme.	41,4	74,7	114	69	67	67,5	88	69,5
	» accéléré..	36,8	65,3	106,5	133,5	147	150	157	161

(1) γ = accélération, v = vitesse, a = profondeur de la maquette.

3° Vitesse 1,500 m/s. Accélération 0,860 m/s/s.

Paramètre $F = \frac{\gamma a}{v^2} = 5,15.10^{-2}$, Nb de Reynolds $\frac{Va}{\nu} = 1,8.10^5$.

Angles d'incidence.		1°.	6°.	12°.	18°.	21°,30.	26°.	28°.	30°.
Valeurs de 100 C_z	mouv. uniforme.	41	73,3	112	79	66,5	70,5	94	78,5
	» accéléré..	36,2	69,6	108	135	140	146	140	137

Bien que les accélérations réalisées soient relativement faibles ($g/50 < \gamma < g/10$), l'accroissement de portance aux grands angles d'incidence est déjà considérable. Dans un essai réalisé pour l'angle d'incidence de 30°, avec une accélération de 0,670 m/s/s, le C_z prend au début du mouvement une valeur supérieure au triple de sa valeur correspondante en mouvement uniforme et reste supérieur pendant presque tout le parcours (5 mètres, soit 37 fois la profondeur de l'aile) à sa plus grande valeur en mouvement uniforme.

ASTRONOMIE. — *Sur la formation des systèmes d'énergie positive.* Note de M. **Evry Schatzman**, présentée par M. André Danjon.

Lorsque dans un système en expansion, donc d'énergie positive, on tient compte de l'énergie négative des étoiles doubles serrées, on s'aperçoit que l'énergie totale du système est négative. Sa formation par contraction gravitationnelle paraît donc possible.

Ambarzoumian ([1]) a souligné les difficultés qu'il y a à expliquer la formation par contraction gravitationnelle de systèmes d'énergie positive.

Examinons toutefois le cas d'une association comportant n étoiles simples, p étoiles doubles, q étoiles triples, toutes de masse $\mathfrak{M}$. Soit R le rayon de l'association, r la distance mutuelle des composantes des étoiles doubles et des étoiles triples, supposée la même pour simplifier. Soit v la vitesse d'expansion du système supposé former une couche sphérique d'étoiles. Son énergie totale est

$$E = -\frac{G\mathfrak{M}^2}{R}(n+p+q)^2 - \frac{1}{2}p\frac{G\mathfrak{M}^2}{r} - \frac{3}{2}\frac{G\mathfrak{M}^2}{r} + \frac{1}{2}(n+p+q)v^2\mathfrak{M}.$$

Introduisons la vitesse du mouvement orbital des étoiles doubles et triples, $v' = (G\mathfrak{M}/r)^{1/2}$. On obtient

$$E = -\frac{G\mathfrak{M}^2}{R}(n+p+q)^2 - \frac{1}{2}p\mathfrak{M}v'^2 - \frac{3}{2}q\mathfrak{M}v'^2 + \frac{1}{2}(n+p+q)v^2\mathfrak{M}.$$

Pour une association, l'énergie potentielle globale est négligeable, en raison de la grande valeur de R. On a donc, approximativement

$$E \cong [-(p+3q)v'^2 + (n+p+q)v^2]\frac{1}{2}\mathfrak{M}.$$

([1]) Liége, 1953, p. 293.

Dans l'association de ζ Persée, $q = 0$, $n + p = 17$, $p = 2$. La vitesse v' est de l'ordre de 100 km.s^{-1} dans les deux étoiles doubles de l'association, (*o Per* et AG *Per*), alors que v est de l'ordre de 12 km.s^{-1}. Le terme pv'^2 est donc 80 fois plus grand que le terme $(n+p)v^2$. Même si l'on admettait une masse des composantes des étoiles doubles plus petite que celle des étoiles simples, la marge est assez grande pour que E soit largement négatif.

Si l'on admet que l'association s'est formée par contraction à partir d'une sphère gazeuse de rayon R_0, l'énergie E que l'on retrouve dans l'expansion formée est celle de la sphère gazeuse, diminuée de l'énergie interne du gaz de température T. On a donc (l'énergie initiale est obtenue en appliquant le théorème du Viriel),

$$E = -\frac{3}{10}\frac{G\mathfrak{M}^2(n+p+q)^2}{R_0} - \frac{3}{2}(n+2p+3q)\mathfrak{M}\mathcal{R}T$$

$$= -\frac{1}{2}(p+3q)v'^2\mathfrak{M} + \frac{1}{2}(n+p+q)v^2\mathfrak{M}.$$

On en déduit le rayon R_0 :

$$R_0 = \frac{0{,}6\,G\mathfrak{M}(n+p+q)^2}{(p+3q)v'^2 - 3(n+2p+3q)\dfrac{a^2}{\gamma} - (n+p+q)v^2},$$

où a est la vitesse de propagation du son dans la sphère gazeuse, et γ la compressibilité.

En prenant $a = 1$ km.s^{-1}, $\gamma = 1$, $\mathfrak{M} = 10\odot$, on obtient pour le rayon R_0 une valeur extrêmement petite, et pour ρ_0 une valeur beaucoup trop grande. Cela peut provenir d'une sous-estimation de l'énergie positive du système et d'une surestimation de la partie négative de son énergie.

Ainsi que l'a souligné Blaauw [2], de nombreuses étoiles doubles et triples sont présentes dans les associations. Cela paraît de nature à expliquer, de façon très générale, leur mouvement d'expansion.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Diffraction par une ouverture plane à contour variable. Formules générales.* Note [*] de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Extension quadridimensionnelle des formules générales de la théorie classique de la diffraction [1].

---

[2] *J.*, 59, 1954, p. 317.

[*] Séance du 9 janvier 1956.

[1] C. J. Bouwkamp, in *Reports on Progress in Physics*, 17, 1954, p. 35-100, § 1, 2, 3, 4.

Nous voulons ici donner sa forme rigoureuse à la méthode que nous avons proposée [2] pour ce problème.

Soit $\psi(x_\lambda)$; $\lambda, \mu, \nu, \rho = 1, 2, 3, 4$; $x_4 = ict = ix_0$, une solution scalaire complexe de l'équation de Gondon

$$(\partial_\lambda^\lambda - k^2)\psi(x) = 0, \tag{1}$$

où k et m, tels que

$$k = \frac{2\pi}{h} cm, \tag{2}$$

sont la fréquence et la masse propres, ou scalaires, de l'onde et du corpuscule associé. Nous considérons la diffraction de ce ψ par un écran plan pourvu d'une ouverture $\mathcal{O}$ à contour variable $\mathcal{C}$ d'équations

$$x_1 = 0, \qquad \mathcal{C}(x_2, x_3, x_4) = 0; \tag{3}$$

dans l'espace-temps, nous avons un écran plan parallèle aux axes x_2, x_3, $x_4 = ix_0$, percé d'une ouverture tridimensionnelle $\mathcal{O}$. Les précédentes formules étendent à quatre dimensions celles du classique problème de la diffraction en régime permanent et monochromatique [1]; suivant celui-ci, nous allons considérer les cas de l'écran parfaitement « mou » (m) ou « dur » (d).

Dans la région d'incidence $x_1 < 0$, le Ψ total est la somme de trois ondes : incidente ψ^i, réfléchie ψ^r par l'écran sans ouverture, diffractée ψ. Dans la région d'émergence $x_1 > 0$, Ψ se réduit au ψ diffracté. Si $x\!\uparrow$ désigne un vecteur x_2, x_3, x_4 parallèle à l'écran, l'on a [1], pour $x_1 \leqq 0$,

$$\Psi^m = \psi^{im}(x_1, x\!\uparrow) - \psi^{im}(-x_1, x\!\uparrow) + \psi^m(-x_1, x\!\uparrow), \tag{4m}$$

$$\Psi^d = \psi^{id}(x_1, x\!\uparrow) + \psi^{id}(-x_1, x\!\uparrow) - \psi^d(-x_1, x\!\uparrow), \tag{4d}$$

et, pour $x_1 \geqq 0$, $\Psi = \psi$. De plus, pour $x_1 = 0$, les conditions aux limites sont ($\partial_1 \equiv \partial/\partial x^1$)

$$\psi^m(0, x\!\uparrow) = 0 \text{ hors de } \mathcal{O}, \qquad \partial_1\psi^m(0, x\!\uparrow) = \partial_1\psi^{im}(0, x\!\uparrow) \text{ dans } \mathcal{O} \tag{5m}$$

$$\partial_1\psi^d(0, x\!\uparrow) = 0 \quad \text{»} \qquad \psi^d(0, x\!\uparrow) = \psi^{id}(0, x\!\uparrow) \quad \text{»} \tag{5d}$$

Suivant toujours le schéma classique [1], postulons que le ψ diffracté est (A) partout fini et (B) partout solution de l'équation de Gordon. Il suit de là [3]

---

[2] *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 724; **227**, 1948, p. 1210; **240**, 1955, p. 160; *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, **38**, Paris, 1950, p. 211-216; *Revista Mexicana de Fisica*, **3**, 1954, p. 201-216; *Voir* aussi M. Moshinsky, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 625-631; *Revista Mexicana de Fisica*, **1**, 1953, p. 151-164 et **3**, 1954, p. 236-252; *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2395.

[3] M. Riesz, *Actes du Xe Congrès des mathématiciens scandinaves*, Copenhague, 1946, p. 123-148; O. Costa de Beauregard, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 770-780 (nos définitions et notations diffèrent légèrement ici de celles de cet article).

que, η désignant l'hyperboloïde à deux nappes,

(6) $$\eta(k) \equiv k_\lambda k^\lambda + k^2 = 0$$

dont l'élément de volume $d\eta^\lambda$ et le module $d\eta$ de celui-ci sont tels que

(7) $$i\, d\eta_\lambda = [dk_\mu\, dk_\nu\, dk_\rho], \qquad k_\lambda\, d\eta = k\, d\eta_\lambda$$

$(k > 0,\ d\eta > 0)$, le développement de Fourier de ce ψ a la forme

(8) $$\psi(x) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_\eta \zeta(k)\, d\eta.$$

Postulons encore (C) que, dans un problème de prédiction et tout au moins en ce qui concerne la décomposition spectrale du ψ, l'on a essentiellement $k_1 > 0$ et que, dans un problème de rétrodiction, $k_1 < 0$. Décomposons alors l'hyperboloïde η en quatre portions $\eta^\pm_\pm$, l'indice supérieur se référant au signe de k_1 et l'indice inférieur à celui de $k_0 = -ik_4$. Les notations $\zeta^\pm_\pm$ et $k^\pm_\pm$ s'entendent d'elles-mêmes et

(9) $$\eta^\pm \equiv \eta^\pm_- + \eta^\pm_+, \qquad \psi^\pm = \psi^\pm_- + \psi^\pm_+.$$

En faisant jouer la formule (7_2) pour $\lambda = 1$ et posant

(10) $$k\uparrow . x\uparrow = k_2 x_2 + k_3 x_3 - k_0 x_0, \qquad d\eta_1 = dk_2\, dk_3\, dk_0 \text{ réel positif},$$

(8) se récrit, pour $x_1 = 0$, suivant

(11) $$\psi^\pm(x\uparrow) = \pm k (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_{k_1=0} e^{ik\uparrow . x\uparrow} \frac{\zeta^\pm(k\uparrow)}{k_1^\pm}\, d\eta_1$$

ou d'une façon équivalente

(12) $$\partial_1 \psi^\pm(x\uparrow) = \pm ik (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_{k_1=0} e^{ik\uparrow . x\uparrow} \zeta^\pm(k\uparrow)\, d\eta_1,$$

le signe étant + ou — partout.

Postulons (D) que les intégrales de Fourier (11) et (12) ont des inverses validées en norme L_2 :

(13) $$\frac{\zeta^\pm(k\uparrow)}{k_1^\pm} = \pm \frac{(2\pi)^{-\frac{3}{2}}}{k} \iiint_{x_1=0} e^{-ik\uparrow . x\uparrow} \psi^\pm(x\uparrow)\, d\sigma_1,$$

(14) $$\zeta^\pm(k\uparrow) = \pm \frac{(2\pi)^{-\frac{3}{2}}}{ik} \iiint_{x_1=0} e^{-ik\uparrow . x\uparrow} \partial_1 \psi^\pm(x\uparrow)\, d\sigma_1,$$

avec

(15) $$d\sigma_1 = dx_2\, dx_3\, dx_0 \quad \text{réel positif}.$$

Généralisant (11) et (12) au cas $x_1 \neq 0$, y substituant (13) et (14) en posant

(16) $$D^\pm(x) = \frac{i(2\pi)^{-3}}{k} \iiint_{\eta^\pm} e^{ik^\lambda x_\lambda}\, d\eta^\pm,$$

nous obtenons les formules de Rayleigh ([1]) généralisées

$$(17\,m)\qquad \psi^{\pm}(y) = -\iiint_{x_1=0} \psi^{\mp}(x\uparrow)\frac{\partial}{\partial x_1}\mathrm{D}^{\mp}(y-x)\,d\sigma_1 = \frac{\partial}{\partial y_1}\iiint_{x_1=0} \psi^{\pm}(x\uparrow)\,\mathrm{D}^{\mp}(y-x)\,d\sigma_1,$$

$$(17\,d)\qquad \psi^{\pm}(y) = \iiint_{x_1=0} \mathrm{D}^{\pm}(y-x)\frac{\partial}{\partial x_1}\psi^{\pm}(x\uparrow)\,d\sigma_1,$$

respectivement adaptées aux cas « mou » ou « dur » [*voir* les (5)].

Introduisant le courant de Gordon

$$(18)\qquad j^{\lambda}(x) = -\frac{i}{2k}\psi^{*}[\partial^{\lambda}]\psi, \qquad [\partial^{\lambda}] \equiv \overset{}{\underset{\rightarrow}{\partial^{\lambda}}} - \underset{\leftarrow}{\partial^{\lambda}},$$

il suit du postulat (D), dans les cas (m) et (d),

$$(19)\qquad \iiint_{\mathcal{O}} j_1^{\pm}(x\uparrow)\,d\sigma_1 = \pm\iiint_{\tau_1} \zeta^{*}\zeta\,d\tau_1.$$

L'équation intégrale ou intégro-différentielle du problème, à noyau hyperbolique, s'obtient en faisant $y_1=0$ et en prenant $y\uparrow$ dans $\mathcal{O}$. Appelant $\mathrm{G}(x\uparrow)$ la limite commune des $\mathrm{D}^{\pm}(x)$ pour $x_1=0$, les (5) et (17) permettent respectivement d'écrire

$$(20\,d)\qquad \iiint_{\mathcal{O}} \mathrm{G}(y\uparrow - x\uparrow)\frac{\partial}{\partial x_1}\psi^{d\pm}(x\uparrow)\,d\sigma_1 = \psi^{id},$$

$$(20\,m)\qquad \left(k^2 - \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} - \frac{\partial^2}{\partial y_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_0^2}\right)\iiint_{\mathcal{O}} \psi^{m\mp}(x\uparrow)\,\mathrm{G}(y\uparrow - x\uparrow)\,d\sigma_1 = \frac{\partial}{\partial x_1}\psi^{im}.$$

Cas particulier classique du régime permanent monochromatique. — Le contour $\mathcal{C}$ et l'onde incidente ψ^i sont invariants par translation parallèle au temps; ψ^i ne dépendant du temps que par une fréquence pure k_{00}, un facteur $\delta(k_0 - k_{00})$ apparaît, et toutes les précédentes intégrales triples se réduisent aux intégrales doubles de la théorie classique ([1]); la fréquence spatiale $\vec{k}$ ou k_α ($\alpha = 1, 2, 3$) décrit alors la sphère

$$(21)\qquad k_\alpha k^\alpha = k_{00}^2 - k^2.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul du niveau fondamental de l'atome à trois électrons par la méthode des perturbations.* Note de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons défini récemment un procédé de calcul approché du terme du second ordre en théorie des perturbations, et donné des applications de ce procédé relatives à l'atome à deux électrons ([1]). Nous allons l'utiliser ici pour le calcul du niveau fondamental $1\,s^2\,2\,s$ de l'atome à trois électrons.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1058 et 1314.

Nous considérons comme perturbation la somme des interactions entre électrons, c'est-à-dire

$$V = \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}},$$

en convenant d'utiliser les unités atomiques (a pour les rayons vecteurs, e^2/a pour les potentiels et énergies).

Il s'ensuit que les fonctions d'onde d'ordre zéro que nous emploierons sont des combinaisons linéaires (complètement antisymétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin) de produits triples de fonctions hydrogénoïdes.

Les termes d'ordre zéro et un dans l'approximation de la valeur propre E s'obtiennent aisément

$$E^0 = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{8} = \underline{-1{,}125\ Z^2.}$$

$$E^I = \langle 1s;\ 1s;\ 2s \mid V \mid 1s;\ 1s;\ 2s \rangle = \underline{1{,}0228\ Z.}$$

Le terme d'ordre deux est donné par

$$E^{II} = \sum_m \frac{|\langle 1s;\ 1s;\ 2s \mid V \mid m \rangle|^2}{E^0_{1s^2 2s} - E^0_m},$$

où m représente l'ensemble des états qui interagissent avec $1s^2 2s$, à l'exception de cet état lui-même.

Suivant notre procédé, nous ne calculerons effectivement que cinq termes de la somme ci-dessus, ces termes correspondant aux cinq premiers niveaux m excités, à savoir : $1s^2 ns (n = 3, 4, 5, 6, 7)$.

Nous obtiendrons E^{II} en comparant les deux équations

$$E^{II} = -\frac{\alpha}{\Delta_3 E}[\overline{V^2} - (\overline{V})^2],$$

$$E^{II} = -\sum_{n=3}^{7} \frac{|V(n)|^2}{\Delta_n E} - \frac{\alpha}{\Delta_8 E}\left[\overline{V^2} - (\overline{V})^2 - \sum_{n=3}^{7} |V(n)|^2\right],$$

où nous avons utilisé les notations suivantes

$$\overline{V} = \langle 1s;\ 1s;\ 2s \mid V \mid 1s;\ 1s;\ 2s \rangle; \qquad \overline{V^2} = \langle 1s;\ 1s;\ 2s \mid V^2 \mid 1s;\ 1s;\ 2s \rangle;$$

$$V(n) = \langle 1s;\ 1s;\ 2s \mid V \mid 1s;\ 1s;\ ns \rangle; \qquad \Delta_n E = E^0_{1s^2 ns} - E^0_{1s^2 2s}.$$

Données numériques

$$\overline{V^2} = 1{,}3763\ Z^2; \qquad (\overline{V})^2 = 1{,}0461\ Z^2; \qquad \sum_{n=3}^{7} |V(n)|^2 = 0{,}0128\ Z^2;$$

$$\frac{1}{\Delta_3 E} = 14{,}400\ Z^{-2}; \qquad \sum_{n=3}^{7} \frac{|V(n)|^2}{\Delta_n E} = 0{,}1631; \qquad \frac{1}{\Delta_8 E} = 8{,}533\ Z^{-2},$$

On en tire

$$\alpha = 0{,}080; \qquad E^{II} = -0{,}38.$$

On vérifie qu'en établissant les équations qui correspondent à un, deux, trois ou quatre termes calculés, la même valeur de α redonne chaque fois la valeur ci-dessus de E^{II} à 0,01 près.

Le tableau ci-après permet de confronter nos résultats avec les données expérimentales pour les atomes Li, Ba^{+}, B^{++}, C^{+++}. On peut constater que la valeur $(E^0 + E^I + E^{II})$ fournie par notre procédé est chaque fois en meilleur accord avec l'expérience que les résultats obtenus par divers auteurs qui ont employé des méthodes variationnelles (²).

	E^0.	$E^0 + E^I$.	$E^0 + E^I + E^{II}$.	E observé.
Li	— 10,13	— 7,06	— 7,44	— 7,48
Be^{+}	— 18,00	— 13,91	— 14,29	— 14,33
B^{++}	— 28,13	— 23,01	— 23,39	— 23,43
C^{+++}	— 40,50	— 34,36	— 34,74	— 34,78

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Émission par les vapeurs de quelques dérivés du furane soumises à des champs de haute fréquence.* Note de Mlle **Yvonne Lortie**, présentée par M. Jean Cabannes.

Observation, dans le visible, d'un spectre, commun aux dérivés étudiés, composé de bandes dégradées vers le rouge, provenant du radical $C_4H_3O—CH_2$. Essai d'attribution des fréquences. On établit une correspondance avec certaines fréquences du spectre infrarouge du furane.

Pour vérifier le rôle du cycle dans l'émission lumineuse des dérivés du benzène, j'ai appliqué la méthode d'excitation des vapeurs par un champ de haute fréquence (¹) à l'étude de composés comportant un cycle différent de celui du benzène, en particulier au furane et à deux de ses dérivés : α-méthylfurane et alcool furfurylique.

Le dispositif expérimental est identique à celui décrit antérieurement (²). La mesure de la pression de la vapeur dans le tube laboratoire est faite à l'aide d'une thermistance (résistance à fort coefficient de température) (³). Un robinet à trois voies permet de relier cette thermistance à la canalisation, soit en amont, soit en aval du tube; les pressions ainsi mesurées diffèrent d'une quantité de l'ordre de 25 %. Les pressions indiquées ci-dessous sont les moyennes des valeurs ainsi obtenues.

(²) *Voir* Condon and Shortley *The theory of atomic spectra*, p. 351-352.

(¹) M. Vacher et Y. Lortie, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1759.

(²) M. Vacher et Y. Lortie, *Réunion intern. de Spectroscopie moléculaire*, Paris, 1953, p. 231-233.

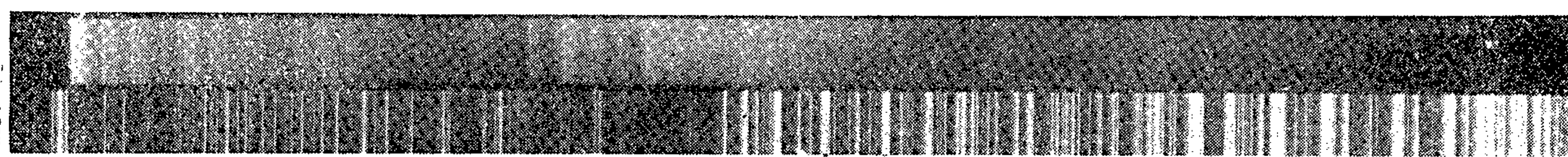
(³) Y. Lortie, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 317-320.

On ne peut pas mesurer directement la puissance consommée par l'excitation de la vapeur. Une mesure indirecte peut être obtenue en utilisant la modification de l'intensité du champ H.F. provoquée par l'entretien de l'excitation de la vapeur; cette intensité est repérée au moyen d'une boucle de contrôle. Sans exciter la vapeur, on peut obtenir une même modification du champ H.F. en absorbant de l'énergie avec un circuit oscillant, placé au voisinage immédiat du tube, que l'on règle convenablement à cet effet. On admet alors que la puissance consommée par l'excitation de la vapeur est égale à celle consommée par le circuit oscillant, que l'on mesure par l'une des méthodes suivantes :

1° le circuit oscillant comporte une combinaison de lampes à incandescence dont, par tâtonnements, on adapte la résistance de manière à réaliser la modification cherchée de l'intensité du champ H. F.; une combinaison identique, placée plus loin de l'oscillateur, est alimentée en courant alternatif : on admet que la puissance B. F. qu'elle consomme est égale à la puissance H. F. consommée par la combinaison du circuit oscillant lorsque leurs intensités lumineuses sont égales;

2° le circuit oscillant comporte une résistance dont on mesure la puissance consommée à l'aide d'un couple thermoélectrique.

Ces mesures permettent de définir les conditions expérimentales et d'obtenir des phénomènes pratiquement reproductibles.



Arc au fer.

Pour des pressions de vapeur de 6.10^{-2} à 10^{-4} mm Hg et une puissance consommée inférieure à 1 mW par centimètre cube de plasma, l'alcool furfurylique et l'α-méthylfurane donnent, dans le visible, des spectres *identiques* : une série de bandes à arête nette du côté violet qui s'étendent de 4 530 Å vers le rouge et s'estompent progressivement dans un fond continu au fur et à mesure qu'on s'éloigne vers le rouge (*fig.* 1). Ce spectre est d'aspect analogue au spectre « vert » de la série du benzyle obtenu à partir du toluène et d'autres dérivés du benzène ([2]), ([4]). Par analogie avec la série du benzyle, on peut émettre l'hypothèse que ce spectre est dû au radical $C_4H_3O—CH_2$. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun spectre dans l'ultraviolet

Une excitation plus intense conduit, pour des pressions de vapeurs de l'ordre indiqué ci-dessus, à une destruction complète de la molécule avec for-

([4]) H. SCHÜLER, A. WOELDIKE et L. REINEBECK, *Z. Naturforsch.*, 4, 1949, p. 124.

mation de CO, mis en évidence par l'émission simultanée de certains de ses systèmes de bandes : Angström, triplet Asundi, troisième positif, etc.

Avec le furane, je n'ai pu obtenir, jusqu'à présent, que la destruction complète de la molécule.

J'ai pu mesurer au comparateur, avec une précision de 1,5 cm^{-1} environ, 70 têtes de bandes que j'ai essayé de classer. En prenant comme origine la tête de bande très intense à 22 059 cm^{-1}, et en calculant les différences de fréquences, on met en évidence un certain nombre de fréquences voisines des fréquences fondamentales trouvées en infrarouge pour la vapeur de furane ([5]), et en Raman pour l'alcool furfurylique liquide ([6]) (tableau).

Furane infrarouge (cm^{-1}).	Alcool furfurylique Raman (cm^{-1}).	Alcool furfurylique α-méthylfurane. Spectre d'émission commun (cm^{-1}).	Furane infrarouge (cm^{-1}).	Alcool furfurylique Raman (cm^{-1}).	Alcool furfurylique α-méthylfurane. Spectre d'émission commun (cm^{-1}).
624	607	604	1189	–	–
725	–	–	–	1229	1226
763	725-763	–	1264	–	1292
872	873	875	1387	1388	1408
–	–	888	1490	1513	1520
999	1018	1014	1580	1592	1588
1073	1085	1095			

De plus certaines fréquences (255, 320, 496 cm^{-1}) présentes en Raman et non en infrarouge semblent se retrouver en émission (228, 296, 484 cm^{-1}). Quelques combinaisons de ces fréquences apparaissent en outre.

Dans chaque groupe de bandes, on observe, entre les bandes les plus intenses, un intervalle de fréquence $\nu'=65$ cm^{-1}. Cette différence de fréquences pourrait être rapprochée de la différence de 59 cm^{-1} trouvée dans les spectres d'absorption et d'émission du toluène dans l'ultraviolet ([7]). Sauf deux très faibles bandes de fréquences 22 105 et 22 087 cm^{-1}, nous n'observons aucune bande de fréquence supérieure à celle de la bande prise ci-dessus comme origine. Il ne semble donc pas possible de déterminer la valeur absolue des fréquences dont nous observons la différence ν'.

Presque toutes les bandes les plus intenses sont, en outre, doublées vers le rouge d'une seconde bande distante de 13 à 17 cm^{-1}. Cet intervalle semble également pouvoir être rapproché d'un intervalle analogue trouvé dans le spectre d'absorption du toluène.

L'identité des spectres d'émission de l'alcool furfurylique et de l'α-méthylfurane, et la correspondance approximative de certaines de leurs fréquences

([5]) L. W. Pickett, *J. Chem. Phys.*, **10**, 1942, p. 660.

([6]) *Tables annuelles des constantes et données numériques*, **11**.

([7]) N. Ginsburg, W. W. Robertson et F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **14**, 1946, p. 511-517; R. K. Asundi et M. R. Padhye, *Ind. J. Phys.*, **23**, 1949, p. 339-346.

communes avec certaines fréquences fondamentales du furane tendent à confirmer l'hypothèse que le spectre commun observé est dû au radical $C_4H_3O—CH_2$. Cette correspondance étayerait par ailleurs l'hypothèse selon laquelle le spectre d'émission observé dans la série du benzyle est attribué généralement au radical $C_6H_5—CH_2$ commun aux substances qui émettent ce spectre.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrographie infrarouge des oxydes hydratés de cuivre, cadmium et magnésium.* Note de Mme **Christiane Cabannes-Ott**, présentée par M. Jean Cabannes.

Détermination expérimentale de la fréquence de la vibration de valence O—H libre et du premier harmonique pour trois hydroxydes (cuivre, cadmium, magnésium) et pour le deutéroxyde de cuivre, sous forme de poudres ([1]). Calcul des fréquences fondamentales ω et des constantes d'anharmonicité x.

1. *Hydroxyde de cuivre.* — Nous avions vu ([1]) que les produits, obtenus en versant une base dans un sel cuivrique, donnaient lieu à un spectre d'absorption infrarouge, dans la région de 3 μ, variable avec le sel utilisé. Or ces corps retenaient des anions Cl^- et $SO_4^{=}$, en abondance. A l'aide de deux méthodes de précipitation ([2]) : *a*. par la potasse dans de la liqueur de Schweitzer, *b*. par la potasse seule mais en versant le sel dans la base, et en employant le sulfate, le chlorure, ou le nitrate cuivrique, on a préparé des hydroxydes généralement exempts de l'anion associé au sel de départ (des traces peuvent cependant rester adsorbées). Les enregistrements thermogravimétriques de ces produits présentent un palier assez proche de l'horizontale dans la région de 100°. L'hydroxyde, chauffé à cette température, est bleu ou bleu-vert, et donne lieu entre 2400-3900 cm^{-1} à un spectre infrarouge présentant deux bandes d'absorption, quel que soit le sel cuivrique utilisé.

— une vers 3312 cm^{-1} probablement due à des groupes OH associés;

— une vers 3574 cm^{-1} attribuable à des groupes OH libres.

Il semble donc que les anions, retenus par le précipité dans les préparations classiques, ne soient pas simplement adsorbés, mais qu'ils modifient la structure même du corps, comme on le voit par comparaison avec les résultats de notre Note précédente ([1]).

Remarque. — Avec le temps, ces hydroxydes ont tendance à devenir bruns. Le spectre infrarouge évolue, avec diminution de la bande due aux OH libres, et déplacement de l'autre bande vers les plus grandes fréquences, ce qui semblerait indiquer une transformation de *l'hydroxyde* en *oxyde hydraté*. Les données thermogravimétriques indiquent une déshydratation.

([1]) C. Ott, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1111, et 236, 1953, p. 2224.

([2]) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, VIII, Masson, Paris, 1933, p. 368.

2. *Étude comparée des hydroxydes de* Cu, Cd, Mg. — Nous avons préparé les hydroxydes de cadmium et de magnésium par la méthode de Schulten (3). Ces corps, ainsi qu'un hydroxyde de cuivre précipité par la méthode (*a*), à partir de sulfate cuivrique, ont été étudiés dans la région 2 400-3 900 cm^{-1} à l'aide d'un spectrographe à prisme de fluorure de lithium. D'autre part nous avons observé le premier harmonique de la vibration de valence O — H libre, en utilisant un spectrographe à réseau. La connaissance de cet harmonique ν_2 permet de calculer les fréquences fondamentales ω et les constantes d'anharmonicité x, d'après les formules classiques

$$\nu_1 = \omega - 2\omega x \quad (\nu_1 \text{ fondamentale expérimentale})$$
$$\nu_2 = 2\omega - 6\omega x$$

Les résultats sont groupés dans le tableau I.

Un ordre de grandeur des chaleurs de dissociation D_c et les constantes de force f ont été calculés par les formules classiques.

TABLEAU I.

	ν_1 (cm^{-1}).	ν_2 (cm^{-1}).	ω_{OH} (cm^{-1}).	x.	D_C (cal/mol).	f (dynes/cm).
$Cu(OH)_2$....	$3\,579 \pm 2$	$6\,950 \pm 5$	$3\,787 \pm 10$	$0{,}027 \pm 0{,}001$	$\sim$100 000	$7{,}94.10^5$
$Cd(OH)_2$....	$3\,612 \pm 4$	$6\,977 \pm 2$	$3\,859 \pm 14$	$0{,}032 \pm 0{,}002$	$\sim$ 86 000	$8{,}24.10^5$
$Mg(OH)_2$....	$3\,700 \pm 4$	$7\,147 \pm 2$	$3\,953 \pm 14$	$0{,}031 \pm 0{,}002$	$\sim$ 94 300	$8{,}65.10^5$
OH neutre (4).	–	–	3 735	0,022	100 000	–

Remarque. — Les résultats du tableau I se rapportent à la vibration ν_{OH}, attribuée aux groupements OH libres, mais le spectre de $Mg(OH)_2$ présente, en outre, une bande plus faible à 3 270 cm^{-1}, et il apparaît quelques petites bandes dans le spectre de $Cd(OH)_2$ à 3 203, 3 335 et 3 514 cm^{-1}.

3. *Étude d'un deutéroxyde.* — Nous avons préparé le deutéroxyde de cuivre en versant SO_4Cu anhydre, mis en solution dans D_2O, dans NaOD (préparé par action de D_2O sur Na_2O_2). On observe alors, pour cette préparation un peu différente de la précédente, à côté des bandes d'absorption de l'hydroxyde, deux bandes semblables déplacées vers les plus grandes longueurs d'onde (tableau II).

TABLEAU II.

	$\nu_{OH\,(ou\,OD)}$ libre.	$\nu_{OH\,(ou\,OD)}$ lié.	$\frac{\nu_{OH}}{\nu_{OD}}$ libre.	$\frac{\nu_{OH}}{\nu_{OD}}$ lié.
$Cu(OH)_2$......	$3\,570 \pm 3$ cm^{-1}	$3\,312 \pm 4$ cm^{-1}	$1{,}356 \pm 0{,}001$	$1{,}344 \pm 0{,}002$
$Cu(OD)_2$......	$2\,632 \pm 1$ cm^{-1}	$2\,462 \pm 2$ cm^{-1}	–	–

Si l'on prend, pour la vibration OH libre, la valeur ω_{OH} calculée précé-

(3) A. de SCHULTEN, *Comptes rendus*, 101, 1885, p. 72.

(4) G. HERZBERG, *Spectra of diatomic molecules*, I, Van Nostrand, London, 1953, p. 560.

demment, on pourra calculer la valeur de ω_{OD} correspondante :

$$\frac{\omega_{OH}}{\omega_{OD}} = \sqrt{\frac{\mu_{OD}}{\mu_{OH}}} = 1,374 \qquad (\mu \text{ masse réduite}).$$

D'où

$$\omega_{OD\,(calcul)} = 2\,756 \pm 10 \text{ cm}^{-1} \qquad \text{et} \qquad x_{OD} = 0,022 \pm 0,002.$$

4. *Conclusions.* — 1° Les résultats obtenus pour l'hydroxyde de cuivre sont très voisins de ceux des molécules OH neutres. On peut penser que les groupes OH, dits *libres*, sont en grande partie neutralisés, peut-être par suite d'une légère association qui a pour effet de diminuer la fréquence relative à $Cu(OH)_2$ par rapport à celles de $Cd(OH)_2$ ou $Mg(OH)_2$.

2° Le spectre semble montrer la présence simultanée, dans un produit solide, de groupements OH reliés entre eux par une *liaison hydrogène* et de groupes OH *libres* (ou très faiblement liés). $Cu(OH)_2$ pourrait donc être intermédiaire entre des hydroxydes comme $Cd(OH)_2$ ou $Mg(OH)_2$, présentant une distanc-entre ions hydroxyles assez grande (2,98 et 3,22 Å) [5] et d'autres pour lesquels la distance est faible et qui correspondent vraisemblablement à des groupements OH associés. En effet nous ne connaissons pas d'étude par rayons X pour $Cu(OH)_2$.

3° Les valeurs obtenues pour les énergies de liaison O—H, sont du même ordre que celle pour OH neutre ou pour OH dans H_2O (109500 cal./mol.).

4° Le déplacement isotopique observé pour $Cu(OD)_2$ est tout à fait correct, compte tenu de l'anharmonicité des vibrations.

5° Les rapports ν_{OH}/ν_{OD} du tableau II mettent en évidence l'anharmonicité, différente pour les vibrations OH libre et OH lié ($\omega_{OH}/\omega_{OD} = 1,374$).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation par chromatographie sur papier de molécules colorées radioformées.* Note (*) de M. **François Patti**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Nous avons étudié la radiosynthèse de molécules colorées en partant d'une molécule colorée, irradiée aux rayons X et γ. Par chromatographie sur papier nous avons séparé les différents constituants, en nombre variable, suivant les molécules considérées. Le phénomène de synthèse est général, quelle que soit l'évolution de la couleur du milieu : diminution ou augmentation de la densité optique pendant l'irradiation.

L'irradiation par les rayons X de 0,9 Å de solutions aqueuses d'uranine S [1] et d'éosinate de sodium [2] nous a montré que ces colorants

(5) J. D. Bernal et H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc.*, London, 151, 1935, p. 384-420.

(*) Séance du 14 décembre 1955.

(1) F. Patti, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 38.

(2) F. Patti, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 77.

sont transformés, en quantités variables, en un certain nombre de molécules possédant elles-mêmes une couleur qui peut être différente de la coloration initiale.

Il est intéressant de mettre en évidence ce phénomène sur d'autres molécules colorées de structure chimique différente. C'est ainsi que nous avons expérimenté sur les colorants suivants : l'hélianthine, le rouge de phénol, le bleu de bromophénol, le pourpre de bromocrésol et l'acide picrique.

Ces solutions ont été irradiées par les rayons γ d'une source de ^{60}Co de 100 C. L'intensité du rayonnement était comprise entre 2 100 et 2 900 rœntgens/mn suivant le canal utilisé; la dosimétrie a été faite au sulfate ferreux, en prenant pour G la valeur 18).

Si l'on considère les modifications de la densité optique des colorants que nous avons étudiés, on peut les diviser en deux groupes :

1° ceux qui dès le début de l'irradiation donnent une diminution de la densité optique correspondant à une décoloration, tels l'hélianthine, le rouge de phénol, le pourpre de bromocrésol;

2° ceux qui, au contraire, donnent une augmentation de densité optique, tels l'acide picrique et l'éosine (2); pour ces derniers les solutions rougissent pendant l'irradiation et les courbes de la figure 1 montrent ce

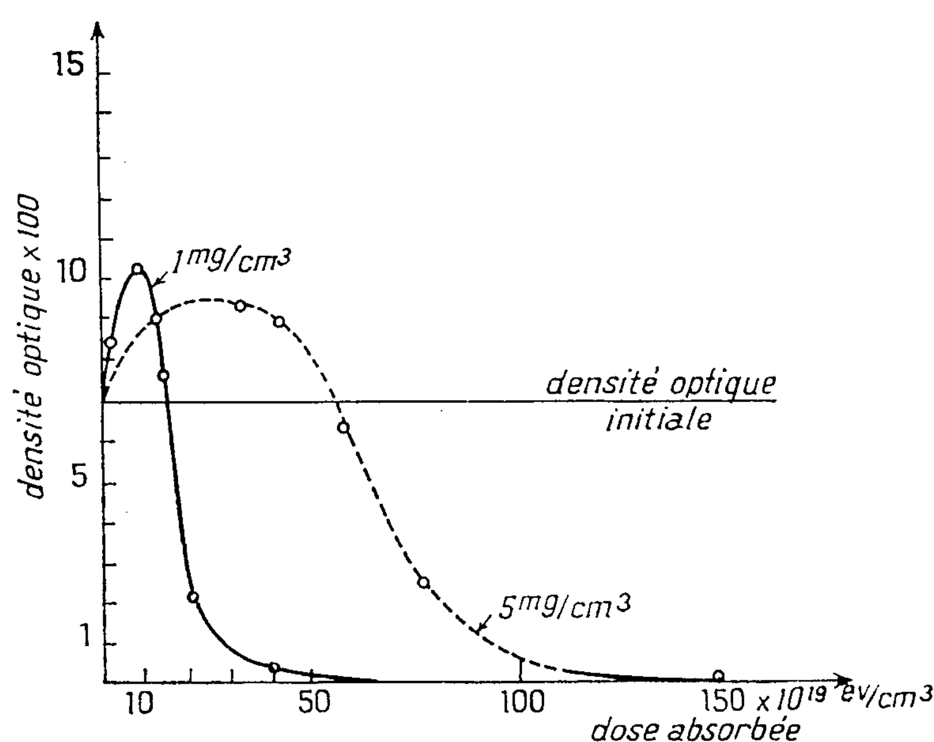


Fig. 1.

phénomène ainsi que l'influence de la concentration. Afin de comparer les différentes solutions, celles-ci sont ramenées, après irradiation, à une même concentration (50 γ/cm^3) du colorant initial.

Sur les solutions d'acide picrique irradiées, nous avons, qualitativement mis en évidence la présence d'anions NO_2^- par la méthode colorimétrique spécifique utilisant le réactif de Griess.

La présence d'ions nitrites indique une scission probable du groupement chromophore de la molécule et il paraît logique de penser que ce phéno-

mène aboutit à la formation de mono ou dinitrophénols. Ce phénomène sera plus complètement étudié par une détermination quantitative des ions NO_2^- libérés.

Par ailleurs, nous avons remarqué que le bleu de bromophénol virait du bleu à l'orangé.

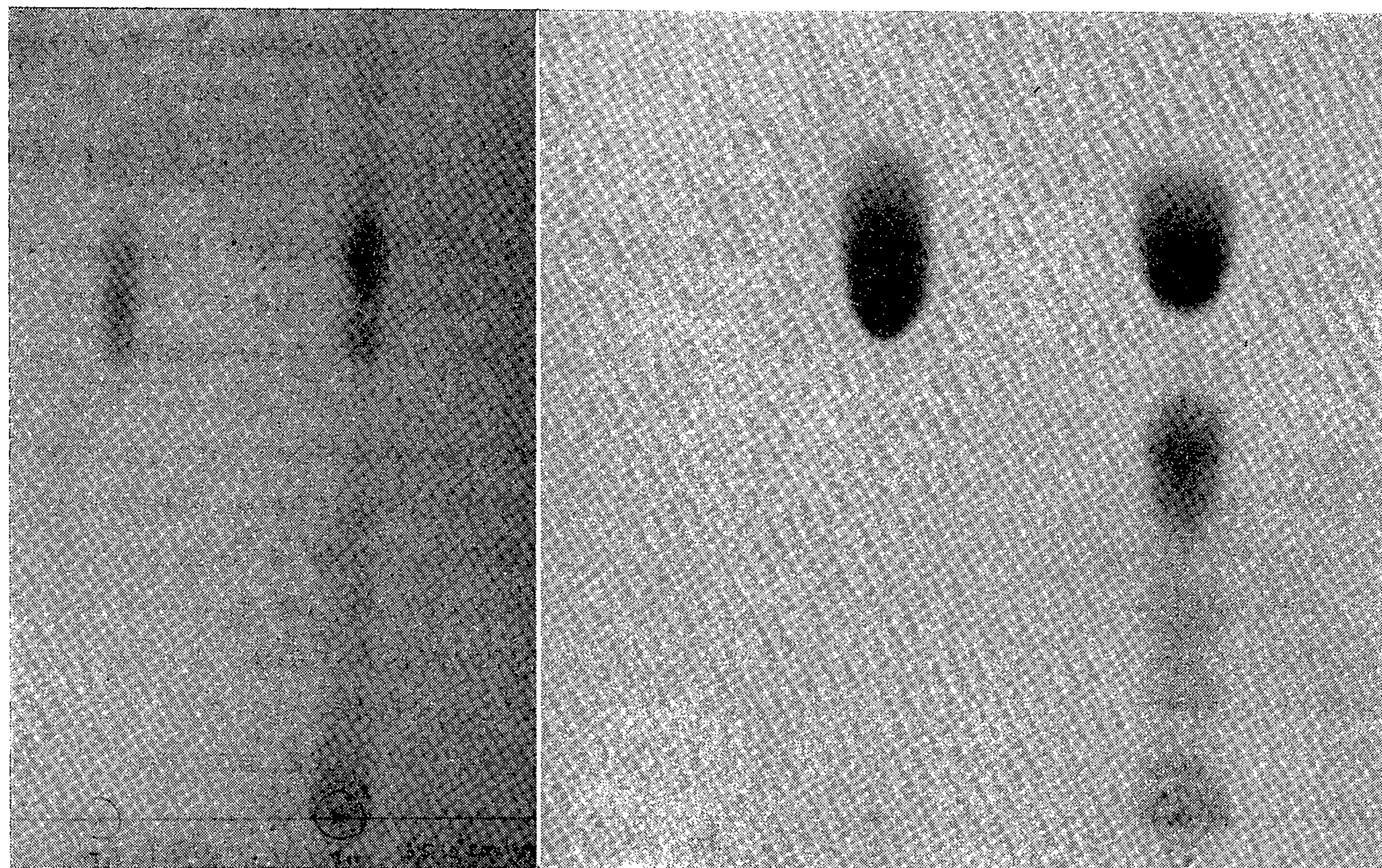


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *a*. — *Hélianthine*. — Irradiée aux γ du Co par 3,5.10[6] rœntgens. On distingue cinq zones nouvelles. A gauche, le témoin donne une seule tâche.

Fig. 2 *b*. — *Acide picrique*. — Chromatogramme d'une solution à 5 mg/cm³ irradiée par 1,25.10[6] rœntgens au γ du ⁶⁰Co.

La chromatographie sur papier de ces solutions, a permis de séparer les diverses molécules radioformées; le solvant qui nous a donné les meilleures séparations est le butanol en atmosphère ammoniacale ([3]).

Les concentrations utilisées sont indiquer dans le tableau ci-après.

Technique de séparation. — Pour ces séparations, nous avons utilisé du papier Arches n° 302 et Whatman n° 1; ces deux papiers ont donné des résultats identiques.

La quantité de substance à déposer sur le papier doit être assez importante (une centaine de gammas), de façon à pouvoir déceler toutes les molécules présentes dans la solution, certaines pouvant s'y trouver en très faible quantité.

([3]) Edgar et Michael Lederer, *Chromatography*, 1954, p. 68 et 150.

Colorant en milieu aqueux.	Concentration.	Nature (rayon).	Dose (rœntgens).	Modification du milieu.	Nombre de mol. radioformées.
Hélianthine............	800 γ/cm^3	γ	$3,5.10^6$	Décoloration	5
Rouge de phénol en milieu sodique.............	1 mg/cm^3	»	3.10^6	»	2
Bleu bromophénol......	800 γ/cm^3	»	$2,15.10^6$	Vire du bleu au jaune	2
Pourpre de bromocrésol...	800 γ/cm^3	»	$2,15.10^6$	Décoloration	2
Acide picrique..........	100 γ/cm^3	γ et X	10^{19} eV	La solution rougit.	3
	5 mg/cm^3	γ	$1,25.10^6$	Augmentation de densité optique	4

Il faut opérer à des doses ne donnant pas une décoloration trop importante, car on ne décèle alors plus qu'une seule tache, avec un rf nul [4].

Les solutions diluées peuvent être concentrées au bain-marie, sans inconvénient.

Influence de O_2. — Des solutions d'acide picrique irradiées aux rayons X en présence ou en absence d'oxygène ont donné des chromatogrammes identiques. D'après les mesures de densité optique, nous avons remarqué que celles-ci sont supérieures en absence d'oxygène, ce qui démontre une différence quantitative. Des essais préliminaires à l'aide de l'électrophorèse continue (appareil Lederer), nous ont permis de séparer déjà différents constituants. Ces recherches sont poursuivies en vue d'une analyse quantitative et qualitative.

Conclusion. — Pour divers colorants, nous avons mis en évidence des réactions de synthèse. Il faut noter que pour le premier groupe, le phénomène de décoloration correspondant à une dégradation moléculaire, n'est pas unique; même dans ce cas, nous avons démontré la radioformation de molécules colorées, ce qui implique que si le comportement, *a priori*, de ces deux groupes paraît différent, en fait, des réactions sont communes.

Le calcul du rendement radiochimique, tel qu'il a été effectué jusqu'ici, n'a plus de sens, du fait qu'on ignore la quantité de molécules initiales restantes après l'irradiation; on se trouve en présence d'un mélange moléculaire de couleur mal définie; un dosage des différents constituants devient indispensable.

La radiochimie des substances colorées se montre intéressante et dévoile un aspect constructif des effets des rayonnements ionisants; étant donné l'importance de ce phénomène nous nous proposons d'expérimenter le comportement de ces solutions après irradiation aux neutrons, ainsi qu'aux rayons α, afin de comparer les effets de rayonnements de densité d'ionisation très différentes.

---

(4) Le rf est défini comme étant le rapport entre la distance parcourue par le centre de la zone sur la distance parcourue par le fond du liquide (5).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par conductimétrie de complexes du nickel et de plusieurs acides aminés en solution aqueuse.* Note de M. **Jean Curchod** et Mlle **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des titrages conductimétriques de Ni $(NO_3)_2$ par certains acides aminés nous ont permis de mettre en évidence des complexes de type 1-1, 1-2 et 1-3 entre le nickel et la *dl*-méthionine, la *dl*-sérine et la $l^{(+)}$ - valine.

Étant donné l'hexacoordinance du nickel et le fait que : l'ion négatif d'un acide aminé quelconque est un groupement bidentate, on peut théoriquement s'attendre à la formation, au plus, de trois chélates entre le nickel et les acides aminés.

C'est ce que nous avons essayé de montrer en étudiant les variations de la conductibilité au cours de titrages du nickel par certains acides aminés et inversement.

La conductibilité est mesurée à l'aide d'un montage de Kohlrausch de précision (mieux de 0,1 %). La température est maintenue constante à $\pm 0{,}05°$ C et l'eau utilisée a été bidistillée dans un appareil en quartz (conductibilité inférieure à 10^{-6}mho/cm). Les solutions ont été préparées à partir de produits soigneusement purifiés.

Les mesures de conductibilité ont été corrigées pour l'effet de dilution et il a été également tenu compte de la conductibilité des ions H^+ et OH^- (le pH des solutions est déterminé après chaque addition de réactif titrant).

Il est nécessaire que la différence entre les pH de début et de fin de titrage corresponde au domaine global d'existence des complexes; de plus, chaque addition de réactif doit faire varier le pH assez lentement, certains complexes n'apparaissant que dans une zone très étroite de pH. C'est pourquoi nous avons dû amener avant le début de chaque titrage les solutions à des pH convenables par addition de quelques gouttes soit de potasse soit d'acide nitrique et utiliser des réactifs de concentrations bien choisies.

La figure 1 donne la courbe de titrage de Ni $(NO_3)_2$ par la $l^{(+)}$-valine. Trois points anguleux très nets traduisent l'apparition des trois complexes NiR, NiR_2 et NiR_3 (R : groupement négatif de la valine).

Les figures 2 et 3 reproduisent les courbes de titrage de Ni $(NO_3)_2$ respectivement par la *dl*-sérine et par la *dl*-méthionine; les résultats sont analogues à ceux enregistrés pour la valine.

Enfin, à titre d'exemple, la figure 4 représente un titrage en sens inverse, celui de la valine par Ni $(NO_3)_2$. Il fait apparaître également trois complexes NiR, NiR_2 et NiR_3 mais cependant, dans ce sens, les points anguleux sont un peu moins nets. Ce résultat est d'ailleurs général et nous l'avons observé pour tous les acides aminés étudiés jusqu'à présent.

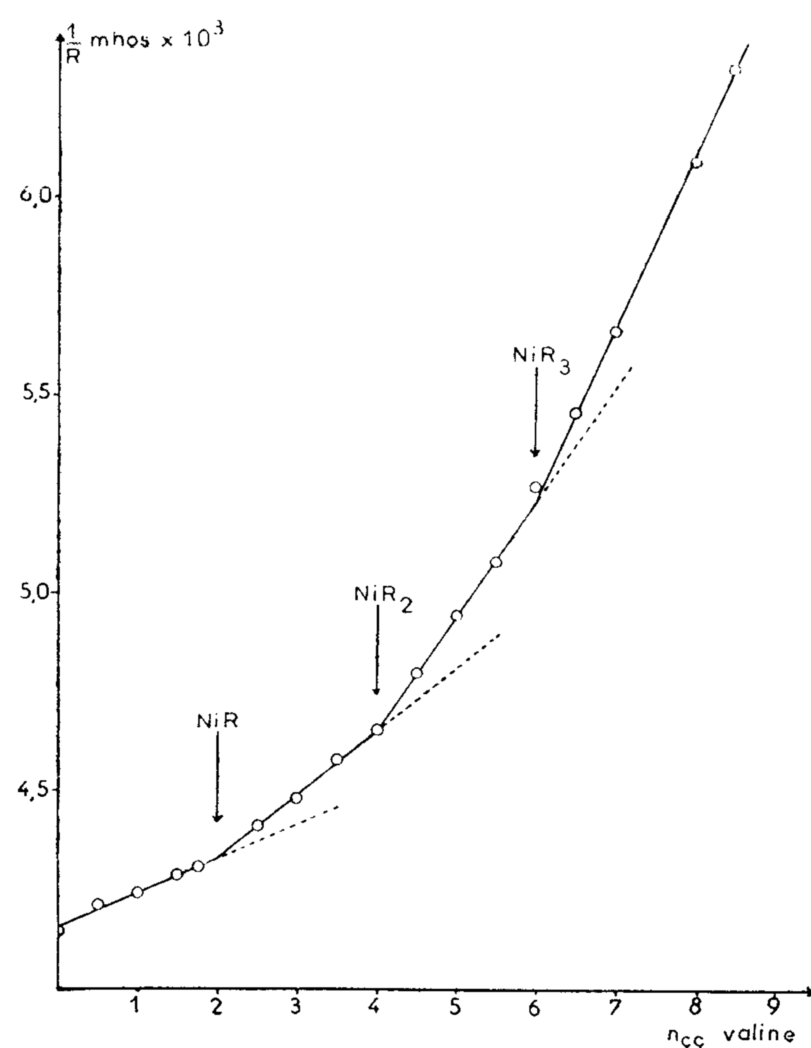


Fig. 1.

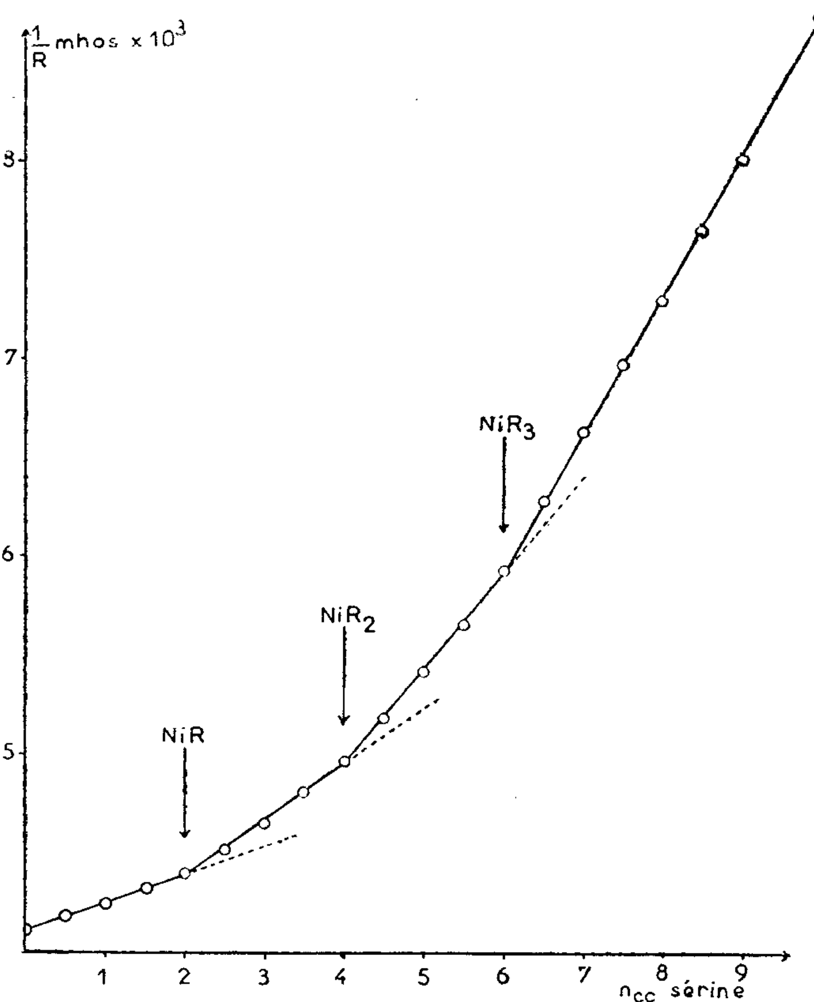


Fig. 2.

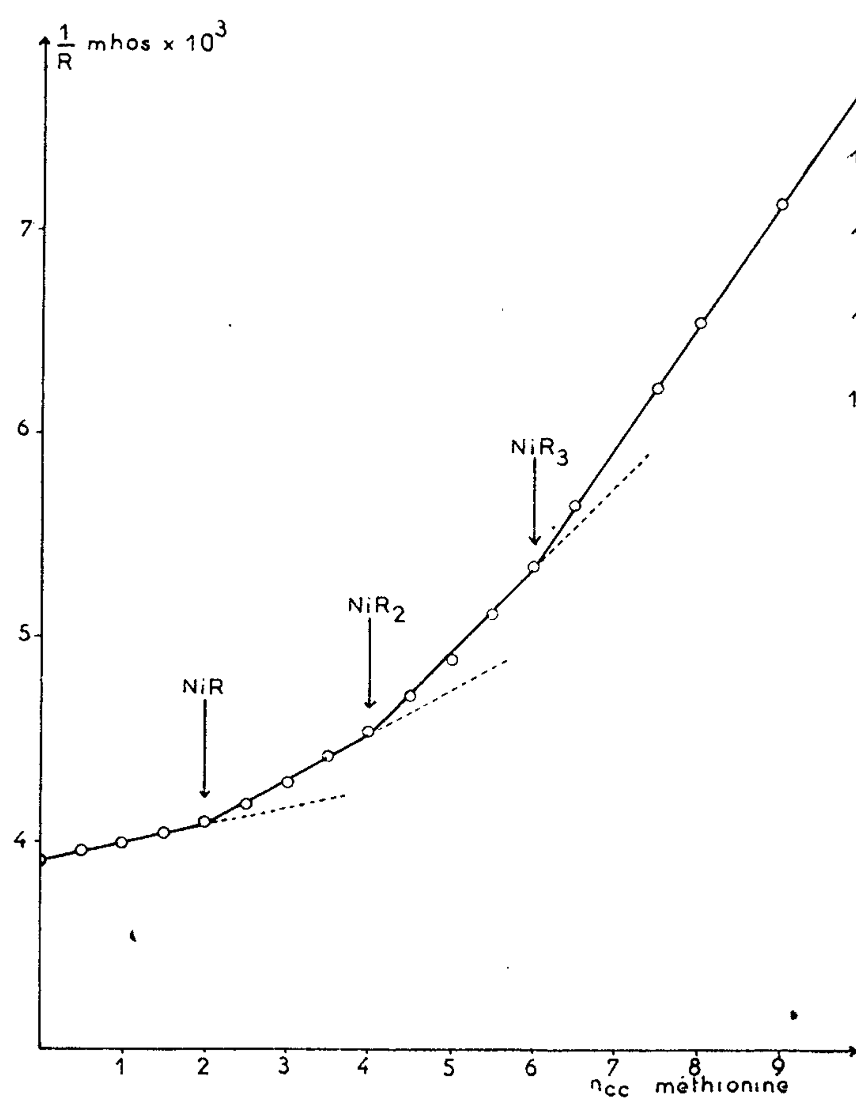


Fig. 3.

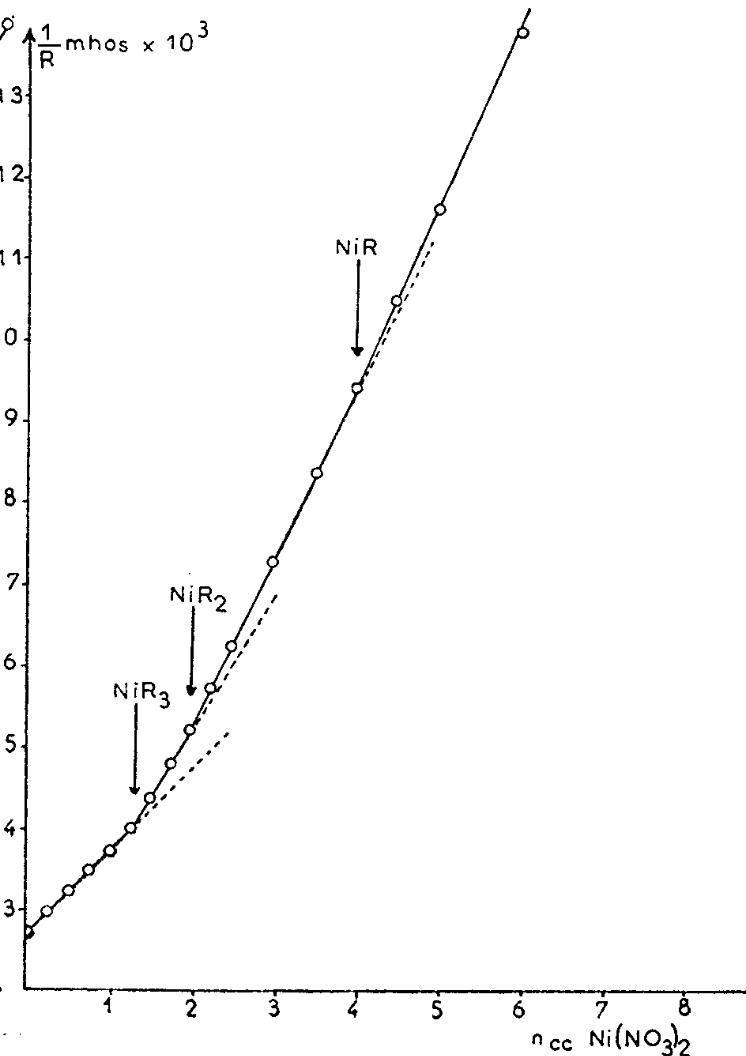


Fig. 4.

Fig. 1. — Titrage mélange (4 cm³ Ni $(NO_3)_2$, 0,0625 M; 56 cm³ eau distillée) par valine, 0,125 M.
Fig. 2. — Titrage mélange (4 cm³ Ni $(NO_3)_2$, 0,0625 M; 56 cm³ eau distillée) par sérine, 0,125 M.
Fig. 3. — Titrage mélange (2 cm³ Ni $(NO_3)_2$, 0,125 M; 68 cm³ eau distillée) par méthionine, 0,125 M.
Fig. 4. — Titrage mélange (2 cm³ valine, 0,25 M; 57,6 cm³ eau distillée; 0,4 cm³ KOH 1 M) par Ni $(NO_3)_2$, 0,125 M.

Nous pouvons donc conclure de façon certaine à l'existence pour la $l^{(+)}$-valine, la *dl*-sérine et la *dl*-méthionine de trois complexes avec le nickel que nous schématiserons NiR, NiR_2 et NiR_3 comme cela a été indiqué ci-dessus. De plus, sans être très affirmatifs, nous pouvons supposer que les mobilités des ions complexes pour les trois acides aminés envisagés sont sensiblement du même ordre de grandeur, étant donné que les courbes 1 à 3 sont à peu près superposables.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude optique par enregistrement continu de la corrosion de l'argent par la vapeur d'iode.* Note (*) de MM. **Georges Colange** et **René Dubrisay**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans une Note antérieure (¹) nous avons étudié la corrosion superficielle de l'argent par la vapeur d'iode en enregistrant de façon continue les anneaux d'interférences formés sur une plaque d'argent percée d'un trou et placée sur un récipient contenant de l'iode. Nous avons, par la suite, cherché à éviter les perturbations produites par le passage de la vapeur d'iode à travers ce trou, et, dans ce but, nous avons cherché à réaliser le cas idéal dans lequel toute la surface de la plaque serait attaquée simultanément par la vapeur d'iode. On obtiendrait ainsi, non pas des anneaux de Newton, mais des phénomènes d'interférences de lames minces à faces parallèles.

Dans ce but, nous avons disposé un disque d'argent dans une boîte étanche fermée par un couvercle, et placée dans un récipient contenant de l'iode, ce récipient étant lui-même fermé par une lame de verre à faces parallèles. On installe le tout dans une enceinte à température constante, on laisse l'atmosphère du récipient se saturer d'iode, puis on enlève rapidement le couvercle de la boîte.

Nous avons utilisé le dispositif d'enregistrement décrit dans la Note antérieure; nous rappellerons seulement que le disque d'argent est éclairé en lumière monochromatique; la lumière réfléchie est envoyée sur un dispositif enregistreur constitué par un cylindre entraîné par un mouvement d'horlogerie, portant un film cinématographique. L'image de la plaque d'argent se forme ainsi sur le film, au voisinage duquel on a placé une fente parallèle aux génératrices du cylindre. Si l'attaque par l'iode était effectivement frontale, on observerait une suite de bandes alternativement claires et obscures.

L'attaque est ici plus rapide que dans nos expériences antérieures : la vapeur d'iode arrive plus vite et en quantités plus importantes; mais, en raison de sa grande densité et de sa viscosité, on n'observe pas d'attaque uniforme sur

(*) Séance du 4 janvier 1956.

(¹) G. Colange et R. Dubrisay, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1629.

toute la surface du disque; on obtient des anneaux qui partent des bords et donnent sur le film des bandes incurvées. Ces anneaux sont plus distants les uns des autres, plus étalés et moins nets que ceux que l'on obtenait dans les expériences antérieures, ce qui confirme que l'on s'est rapproché du cas idéal de l'attaque frontale. Nous avons pu obtenir ainsi des renseignements plus précis et en tirer des conclusions nouvelles.

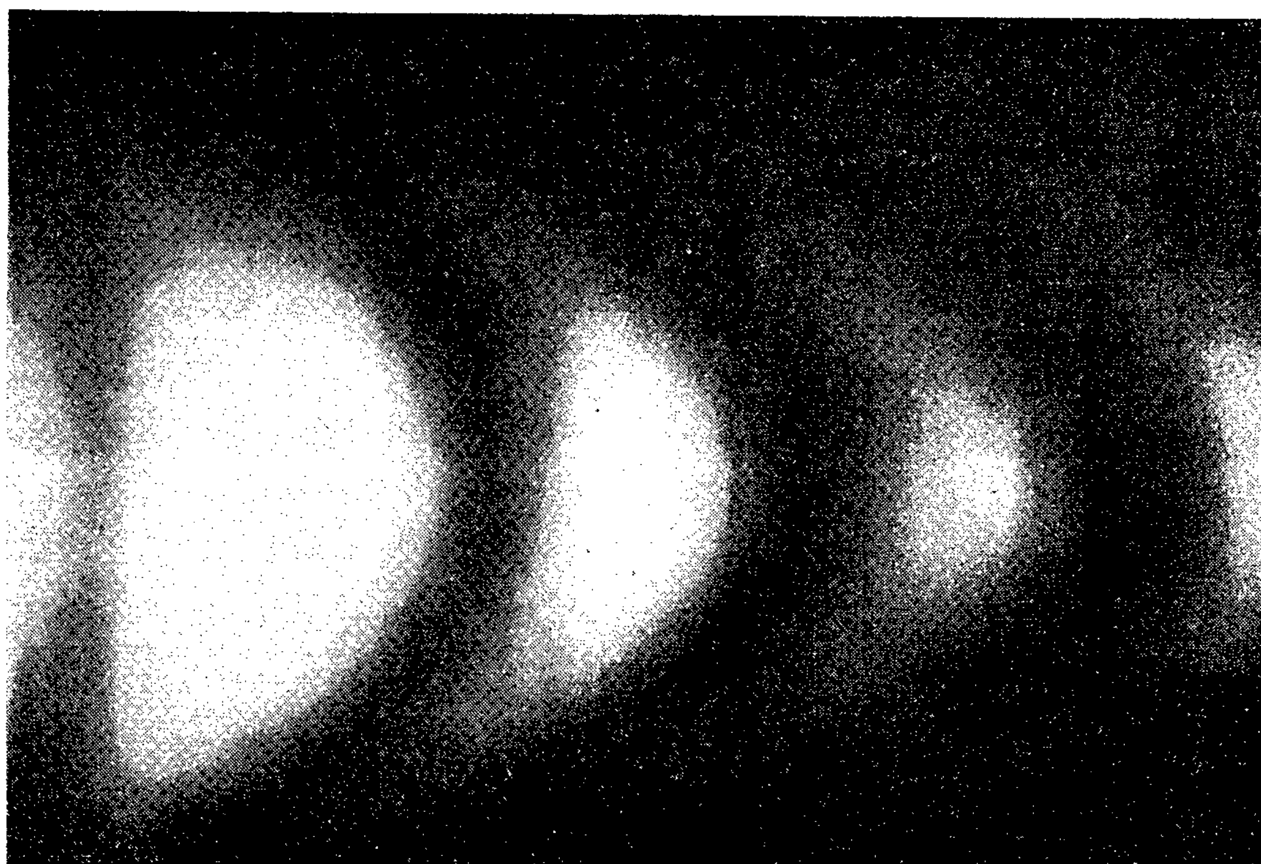


Fig. 1.

On peut constater sur le cliché I, obtenu à 42°, que la première bande se forme très rapidement, la deuxième plus lentement, et les suivantes à une vitesse à peu près constante, intermédiaire entre les deux premières. Des résultats analogues ont été obtenus à des températures variant entre 30 et 70°.

On a pu représenter graphiquement à partir des données du cliché, l'évolution du phénomène en portant, pour un point occupant une position donnée sur la plaque, en ordonnées, l'épaisseur de la couche d'iodure (évaluée en demi longueur d'onde de la raie verte du mercure) et, en abscisses, le temps correspondant (*fig.* 2). On a laissé en pointillé la partie de la courbe comprise entre l'origine et le point A correspondant au second anneau. Nous ne possédons, en effet, dans cette région que le seul point de repère C correspondant au premier anneau, et des mesures photométriques sommaires laissent présumer qu'à l'origine, la vitesse d'attaque est très grande. Ceci conduit à penser que le phénomène pourrait être représenté par la courbe tracée en tirets : nous cherchons, par une autre méthode, à préciser ce point.

La courbe représentée sur la figure 2, se rapporte, nous l'avons dit, à la température de 42°. Des expériences analogues, nous l'avons indiqué, ont été

faites entre 30 et 70°. En portant en abscisses les températures, et en ordonnées la pente des courbes correspondant à la partie AB de la figure 2, qui est presque rectiligne, on pourrait représenter les variations de la vitesse d'attaque correspondante avec la température. On constate ainsi que la vitesse d'attaque varie

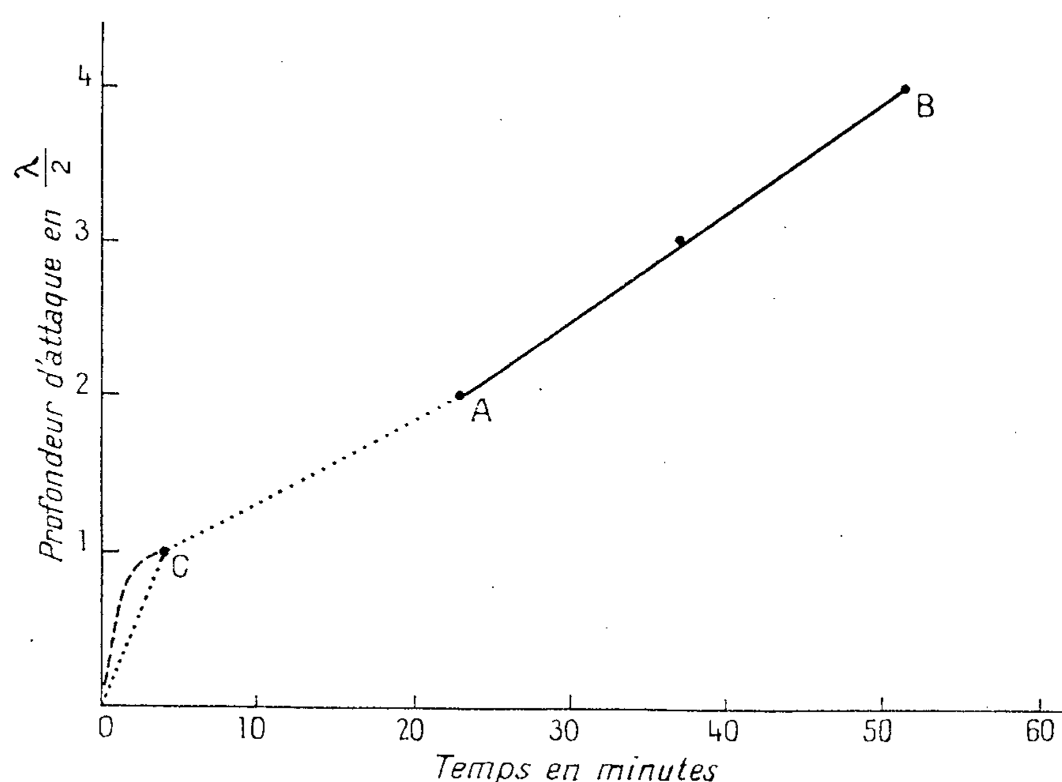


Fig. 2.

linéairement avec la température jusqu'à 44° environ. L'allure du phénomène change ensuite, puis on obtient à nouveau une variation linéaire, mais plus faible de cette vitesse quand la température augmente. Ceci semble pouvoir être rapproché d'une observation faite par Fedorow en 1905 ([2]). D'après cet auteur, par condensation de la vapeur d'iode sur une plaque de verre, on obtient des variétés allotropiques différentes suivant que la température de la plaque est inférieure ou supérieure à une température fixée approximativement à 46°.

ÉLECTROCHIMIE. — *Diffusion des sels et stabilité du proton encagé.* Note (*) de Mme **Geneviève Darmois**, présentée par M. Eugène Darmois.

1. Les ions d'un sel ne diffusent pas l'un sans l'autre; celui qui va plus vite accélère l'autre et réciproquement. Une théorie due à Nernst donne pour le coefficient de diffusion des sels binaires

$$D_0 = \frac{RT}{e_0 \mathcal{F}} \frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2} \frac{l_1 + l_2}{l_1 l_2}, \qquad (1)$$

e_0, charge élémentaire; $\mathcal{F}$, faraday; z valence de l'ion; l, contribution de l'ion à la conductibilité équivalente.

([2]) Fedorow, *Bul. Akad. Saint-Pétersbourg*, 5, n° 22, 1905, p. 287; Kurbatow, *Z. anorg. Chem.*, 56, 1907, p. 230.

(*) Séance du 14 décembre 1955.

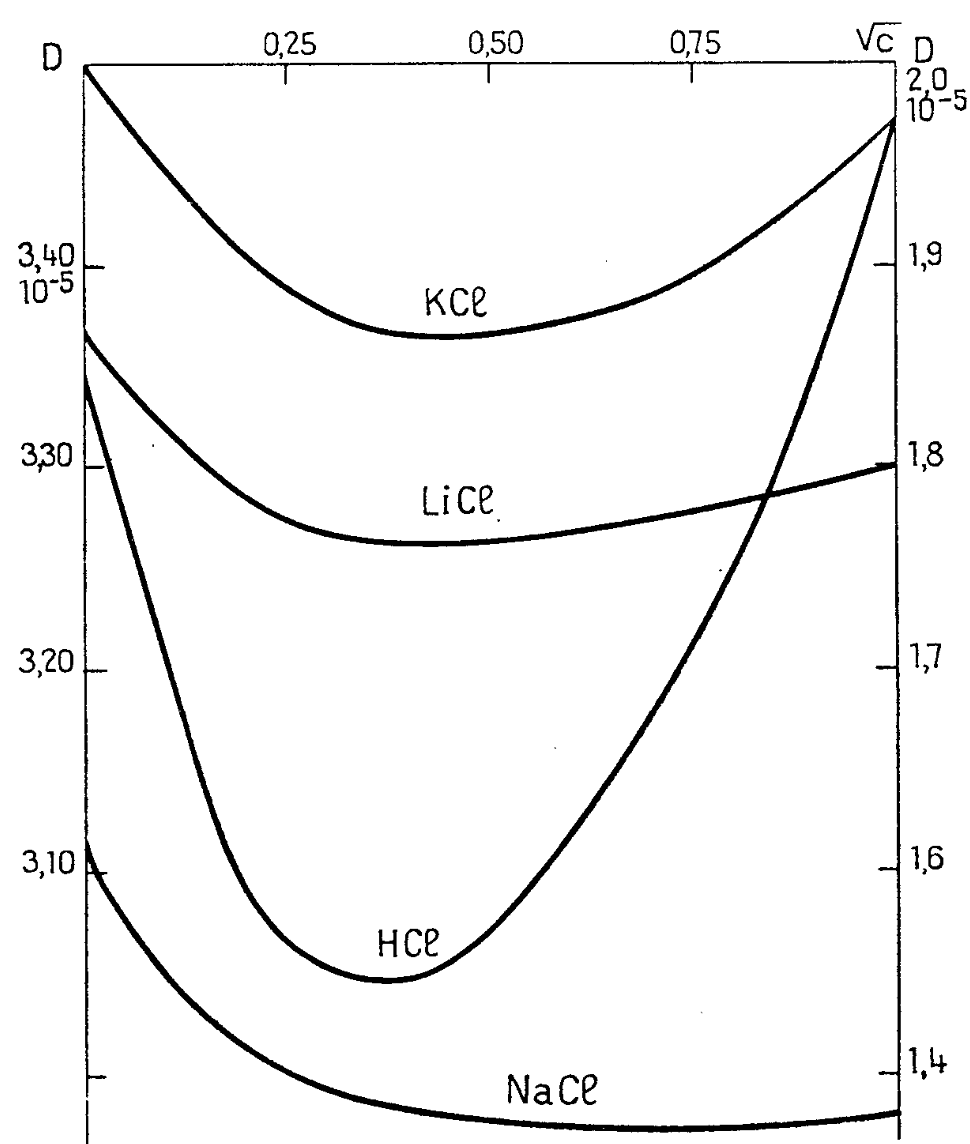
La formule (1) tient compte du gradient de concentration et des forces électromotrices dues à la diffusion. Si l'on tient compte en plus des interactions électrostatiques, on trouve

$$D = D_0\left(1 + \frac{d\log f^{\pm}}{d\log c}\right),$$

où $f^{\pm}$ est le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte et c la concentration. Pour un sel monomonovalent, en solution étendue, on a

$$\log f\pm = -A\sqrt{c}, \qquad \text{d'où finalement} \qquad D = D_0 - \frac{A}{2}\sqrt{c}.$$

La figure 1 donne le graphique des quantités D en fonction de $\sqrt{c}$ pour les solutions aqueuses de HCl, LiCl, NaCl, KCl (échelle de gauche pour HCl, de droite pour les autres). D passe par un minimum pour une certaine valeur de C.



Pour les calculs qui vont suivre, nous aurons besoin de D pour l'ion H^+ seul; cet ion peut être seul en solution très étendue. Quand l'ion est sollicité par un champ électrique, il est soumis à la force e_0E; il prend un mouvement à vitesse constante v telle que la résistance du milieu soit égale à la force $\rho v = e_0 E$.

Pour la diffusion, si μ est le potentiel chimique de l'ion, la résistance au mouvement est régie par le même coefficient de frottement ρ. On a donc $\rho v = -\partial\mu/\partial x$ où x est la direction du mouvement.

Le potentiel μ est lié à la concentration par la relation

$$\mu = \mu_0 + RT \log c \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\partial \mu}{\partial x} = RT \frac{d \log c}{dx}.$$

Comme D, d'après la loi de Fick, est $D = (-v/d \log c/dx)$, on a $D = RT/\rho$.

La constante de frottement ρ est en relation avec la mobilité de l'ion; en effet de $e_0 E = \rho UE$, on déduit $\rho = e_0/U$ et finalement pour tous les cations H^+, Li^+, Na^+ K^+ : $D_c = RTU/e_0$.

Le même raisonnement donne pour les anions $D_a = RTV/e_0$.

On voit que, en solution très étendue, on a

$$(2) \qquad \frac{D_c}{U} = \frac{D_a}{V} = \frac{RT}{e_0}.$$

Dans les mêmes conditions, la formule (1) s'applique pour l'électrolyte; pour tous les sels étudiés ci-dessus $z_1 = z_2 = 1$. La relation (1) peut alors s'écrire

$$(3) \qquad \frac{1}{D_0} = \frac{e_0 \mathcal{F}}{2RT}\left(\frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2}\right).$$

On sait que $l_1 = U\mathcal{F}$, $l_2 = V\mathcal{F}$. En remplaçant U et V par leurs valeurs déduites de (2), (3) devient

$$(4) \qquad \frac{2}{D_0} = \frac{1}{D_c} + \frac{1}{D_a}.$$

Le coefficient de diffusion de l'électrolyte en solution étendue est égal à la moyenne harmonique de ceux des deux ions.

2. Il se trouve que les mobilités de K^+ et Cl^- sont à peu près les mêmes; on aurait donc pour KCl, $D_c = D_a = D_0$.

La figure 1 montre que, en solution infiniment diluée : $D_{ClH} = 3{,}34 \cdot 10^{-5}$:

$$D_{LiCl} = 1{,}37 \cdot 10^{-5}; \qquad D_{NaCl} = 1{,}61 \cdot 10^{-5}; \qquad D_{KCl} = 2{,}0 \cdot 10^{-5}.$$

La relation (4) permet alors le calcul de D_{H^+} avec $D_{Cl^-} = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$; on trouve $D_{H^+} = 10 \cdot 10^{-5}$. La même formule donne $D_{Li^+} = 1{,}05 \cdot 10^{-5}$ et $D_{Na^+} = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$. En admettant que la formule (4) continue à s'appliquer pour les concentrations plus élevées, des formules du type $D_c = A - P\sqrt{c} + Qc$ rendent compte de suite du minimum de D.

3. On applique alors à l'ion H^+ la théorie statistique de la diffusion d'Einstein; elle donne la formule $D = \xi^2/2\tau$ (5) où ξ est le carré moyen du déplacement au bout du temps τ. On supposera que ξ est la distance de deux points équivalents dans le quasiréseau de l'eau liquide. C'est à peu près $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm. On tire de (5) $\tau = 7{,}84 \cdot 10^{-16}/20 \cdot 10^{-5} = 3{,}92 \cdot 10^{-12}$ s. Ce serait le temps qui s'écoule entre deux *sorties* du proton de sa cage.

Nous avons montré que la statistique classique s'applique à son agitation

dans cette cage, de sorte que $1/2\,mv^2 = 3/2\,kT$. A 25°C cette relation donne sensiblement $v^2 = 7,5.10^{10}$ ou $v = 2,74.10^5$ cm/s. Le calcul donne pour le chemin moyen du proton entre deux chocs avec les molécules d'eau, $\lambda = 4.10^{-9}$ cm. La durée d'un parcours est ainsi $4/2,74.10^{-14}$s. Le nombre des oscillations entre deux sorties est donc

$$\frac{3,92 \times 2,74}{4} . 10^{-2} = 268.$$

J'ai eu l'occasion de rappeler que Magat, Guéron et Mlle Ochs ont montré qu'à aucune concentration, on ne pouvait mettre en évidence le spectre Raman de l'ion H_3O^+. Dans une intervention à propos de ma théorie de la surtension, M. Magat ([1]) pense qu'un tel ion, s'il existe, doit avoir une durée de vie inférieure à 10^{-12}s. Le temps τ ci-dessus est précisément de cet ordre de grandeur.

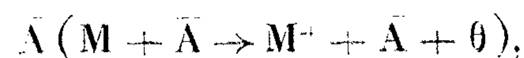
ÉLECTROCHIMIE. — *Mécanisme de la dissolution anodique du cadmium et du zinc.* Note (*) de MM. **René Audubert** et **Jacques Guitton**, présentée par M. Eugène Darmois.

La comparaison des courbes de surtension anodique du cadmium et du zinc avec les données de la théorie établit que suivant les valeurs de la surtension et de la température la dissolution peut se faire soit par libération directe d'un cation soit par processus secondaire.

Dans un travail précédent on a montré que la théorie de la surtension permet de préciser le mécanisme de l'attaque anodique d'un métal ([1]). Si la dissolution se fait par libération directe d'un cation, $(M \rightarrow M^+ + \theta)$ la théorie prévoit que la courbe de surtension doit obéir à

$$I = K_1 \exp\left(-\frac{W_1 - \alpha \mathcal{F} v}{RT}\right) - K_2 [M^+] \exp\left(-\frac{W_2 + \beta \mathcal{F} v}{RT}\right)$$

alors que si l'attaque est le résultat d'une réaction de l'anion



$$\bar{A}\,(M + \bar{A} \rightarrow M^+ + A + \theta),$$

la courbe de surtension doit théoriquement satisfaire à

$$I = \frac{K_1 [\bar{A}] \exp\left(-\frac{W_1 - \alpha \mathcal{F} v}{RT}\right)}{1 - \frac{K_2}{K_3} \exp\left(-\frac{W_2 + \beta \mathcal{F} v}{RT}\right)}.$$

([1]) *J. Phys. Rad.*, **49**, 1952, p. C 69.

(*) Séance du 9 janvier 1956.

([1]) R. Audubert, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1792.

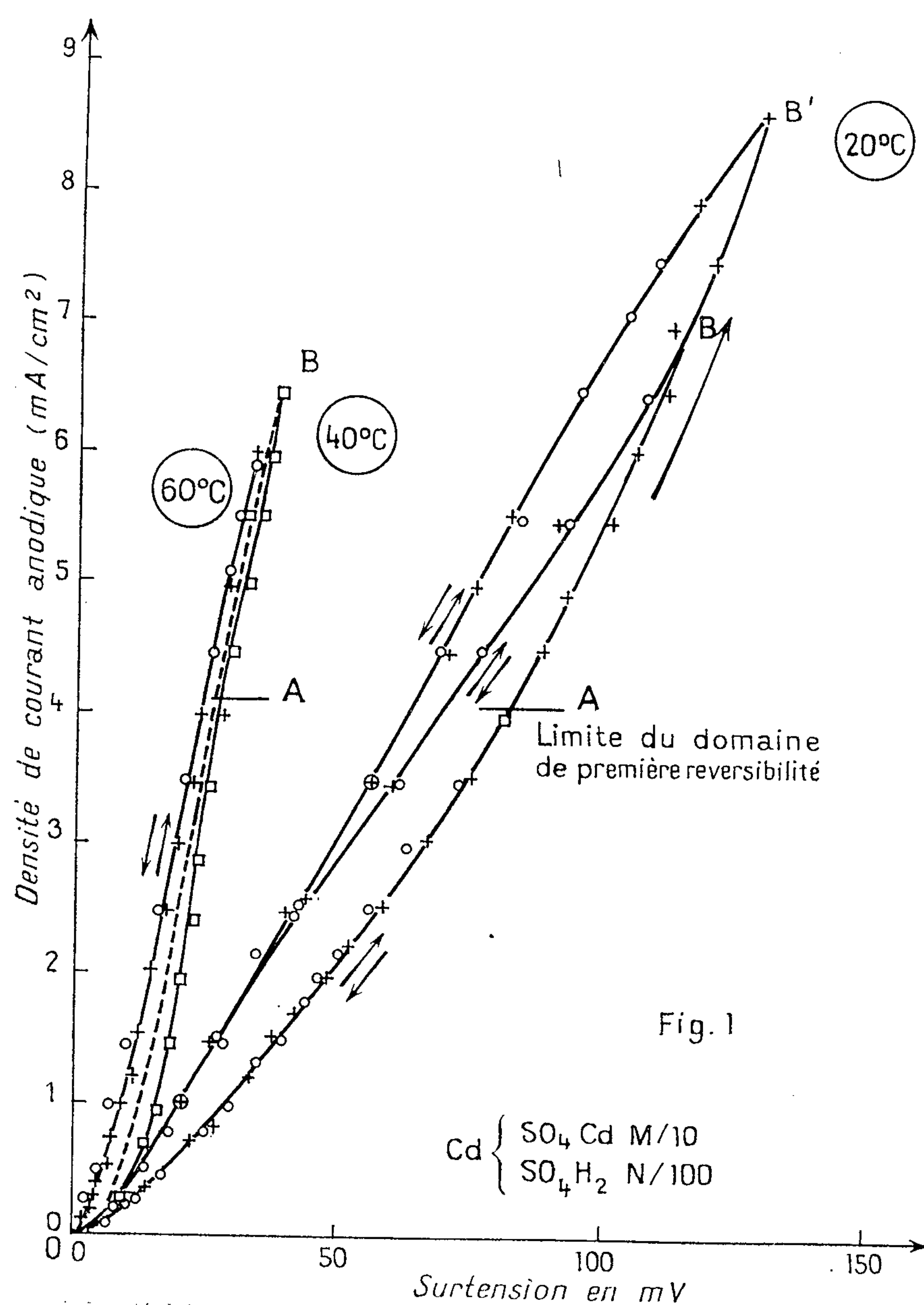
Dans ces formules I désigne l'intensité du courant, K_1, K_2 et K_3 les constantes cinétiques, W_1 et W_2 les énergies d'activation, α et β les coefficients de transfert, R la constante des gaz, T la température absolue, φ le potentiel de l'électrode, $[M^+]$ et $[\bar{A}]$ les activités du cation et de l'anion. En posant

$$i_\alpha = K_1 \exp\left(-\frac{W_1 - \alpha\mathcal{F}\varphi}{RT}\right)$$

dans le premier cas et

$$i_\alpha = K_1 [\bar{A}] \exp\left(-\frac{W_1 - \alpha\mathcal{F}\varphi}{RT}\right)$$

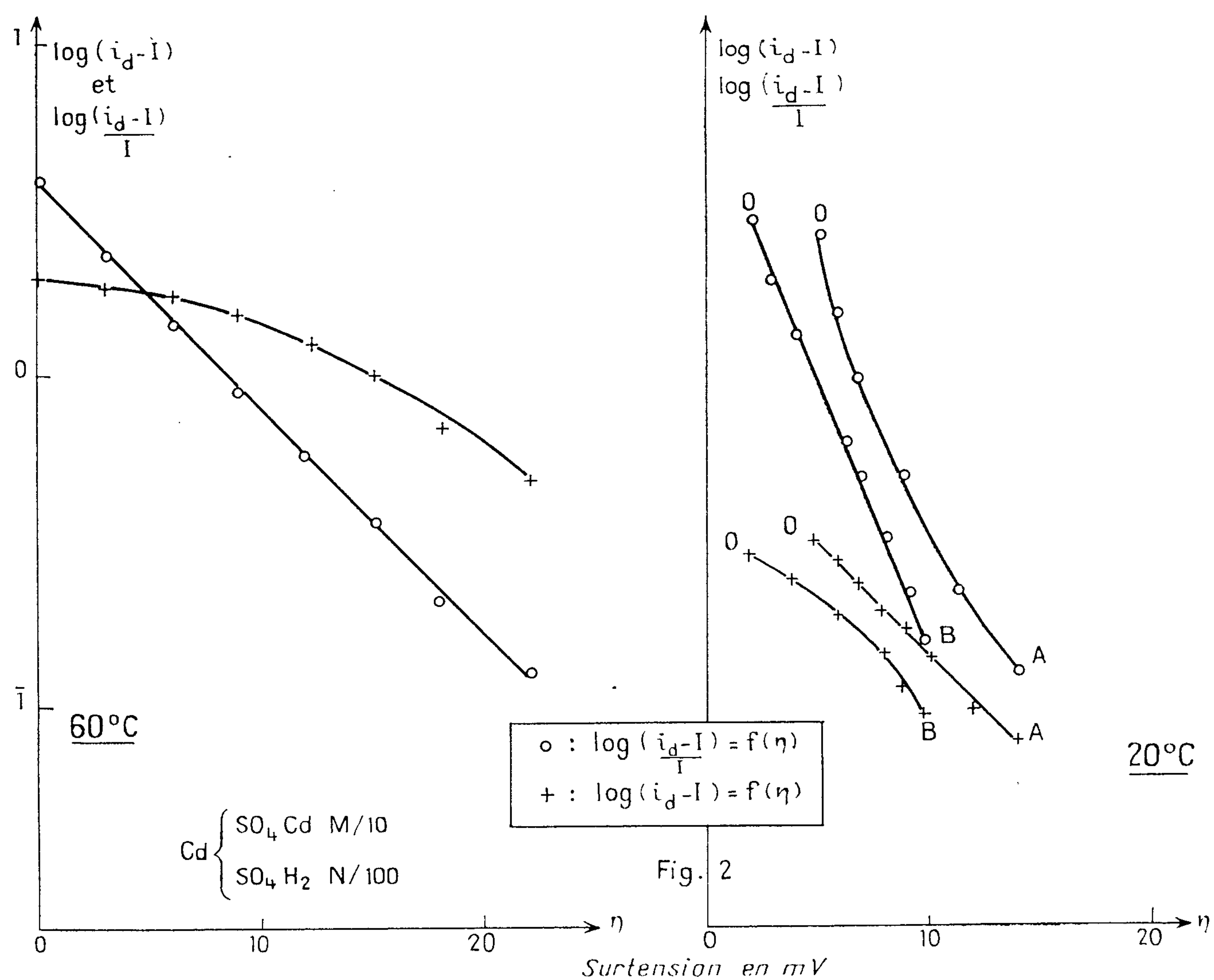
dans le second, s'il y a attaque directe $\mathrm{Log}(i_\alpha - \mathrm{I})$ varie linéairement avec la surtension, η, tandis que pour un mécanisme indirect c'est $\mathrm{Log}(i_\alpha - \mathrm{II})$ qui doit varier linéairement avec ce facteur.



Appliquée au cuivre en solutions acides (HCl, SO_4H_2, PO_4H_3) l'expérience confrontée avec ces relations, montre que la dissolution de ce métal doit être le résultat d'un processus secondaire.

Il nous a paru intéressant d'étendre ces expériences, toujours en solutions acides, à des métaux tels que le cadmium et le zinc dont les potentiels normaux sont très différents de celui du cuivre.

Dans le cas du cadmium la courbe de surtension, par valeurs croissantes et décroissantes de η, est parfaitement reproductible tant que la surtension reste inférieure à 80 mV environ (trajet $O \rightleftharpoons A$ (*fig.* 1); mais pour des valeurs supérieures la courbe de retour ($B \rightleftharpoons O$ ou $B' \rightleftharpoons O$, *fig.* 1) présente un décalage très net. Cependant cette courbe possède un caractère de reproductibilité parfaite par valeurs croissantes et décroissantes de η on retrouve toujours, pendant plusieurs heures (à la température de 20° C), les mêmes points expérimentaux. Enfin au bout d'un temps, fonction de la température, on obtient à nouveau la courbe initiale $O \rightleftharpoons A$. La stabilité des courbes du type $O \rightleftharpoons B$ est essentiellement fonction de la température, ainsi à 60° C on n'obtient, quelle que soit la surtension, qu'un seul trajet parfaitement reproductible.



L'analyse, grâce à la théorie, de ces différents phénomènes, montre qu'à la température de 20° C, la première portion de la courbe, $O \rightleftharpoons A$, doit correspondre à une attaque directe (*fig.* 2) alors que les deuxièmes portions, $B \rightleftharpoons O$,

$B' \rightleftharpoons O$, indiquent l'existence d'un processus secondaire. A température élevée, 60° C, l'unique courbe obtenue indique que la dissolution se fait par réaction secondaire de l'anion.

L'étude du zinc conduit à des résultats analogues. Pour des surtensions inférieures à 50 mV environ, on obtient une courbe parfaitement reproductible et s'interprétant par l'existence d'une attaque directe, mais pour des valeurs supérieures la courbe de retour n'est pas suffisamment reproductible pour que l'on puisse affirmer l'existence d'un processus indirect, cependant très probable.

Ces faits établissent que la dissolution anodique du cadmium et du zinc se fait, soit directement, soit par attaque secondaire suivant les valeurs de η et de la température.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Existence d'un rapport stœchiométrique simple entre initiateur et cocatalyseur dans leur efficacité à former le polyacétaldéhyde*. Note de MM. **Maurice Letort** et **Pierre Mathis**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La fusion (— 123°,3) de l'acétaldéhyde cristallisé donne naissance à du polyacétaldéhyde avec un rendement notable ([1]), à la condition que cette polymérisation soit amorcée par des traces d'un initiateur convenable ([4]), en particulier d'acide peracétique ([2]). Nous avons montré de plus ([3]) que cet acide n'est réellement efficace qu'en présence de traces d'eau, qui joue le rôle de cocatalyseur; nous avons observé enfin que, toutes conditions égales d'ailleurs, le maximum d'efficacité du couple acide peracétique-eau coïncide avec *l'équimolarité* de ce mélange. La présente communication a pour but de confirmer cette dernière observation.

Ces expériences ont été effectuées comme nous l'avons dit précédemment ([3]); en particulier, la durée de cristallisation de la préparation de 17,2 g d'acétaldéhyde (soit 20 cm^3 mesurés à — 80°) est de 15 m. Dans le tableau qui donne nos résultats, la teneur en acide peracétique ou en eau de la préparation est exprimée en moles pour 10^6 moles CH_3CHO.

Deux séries d'expériences ont été faites : la première avec des teneurs égales en initiateur et en cocatalyseur, la seconde avec une teneur constante en acide peracétique ($45 . 10^{-6}$) et une teneur variable (6 à $64 . 10^{-6}$) en eau.

([1]) M. Letort et A. J. Richard, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 86.

([2]) M. Letort et J. Pétry, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 519; *J. Chim. phys.*, 48, 1951, p. 594 : ce Mémoire donne la bibliographie complète sur le polyacétaldéhyde depuis sa découverte (M. Letort, 1933).

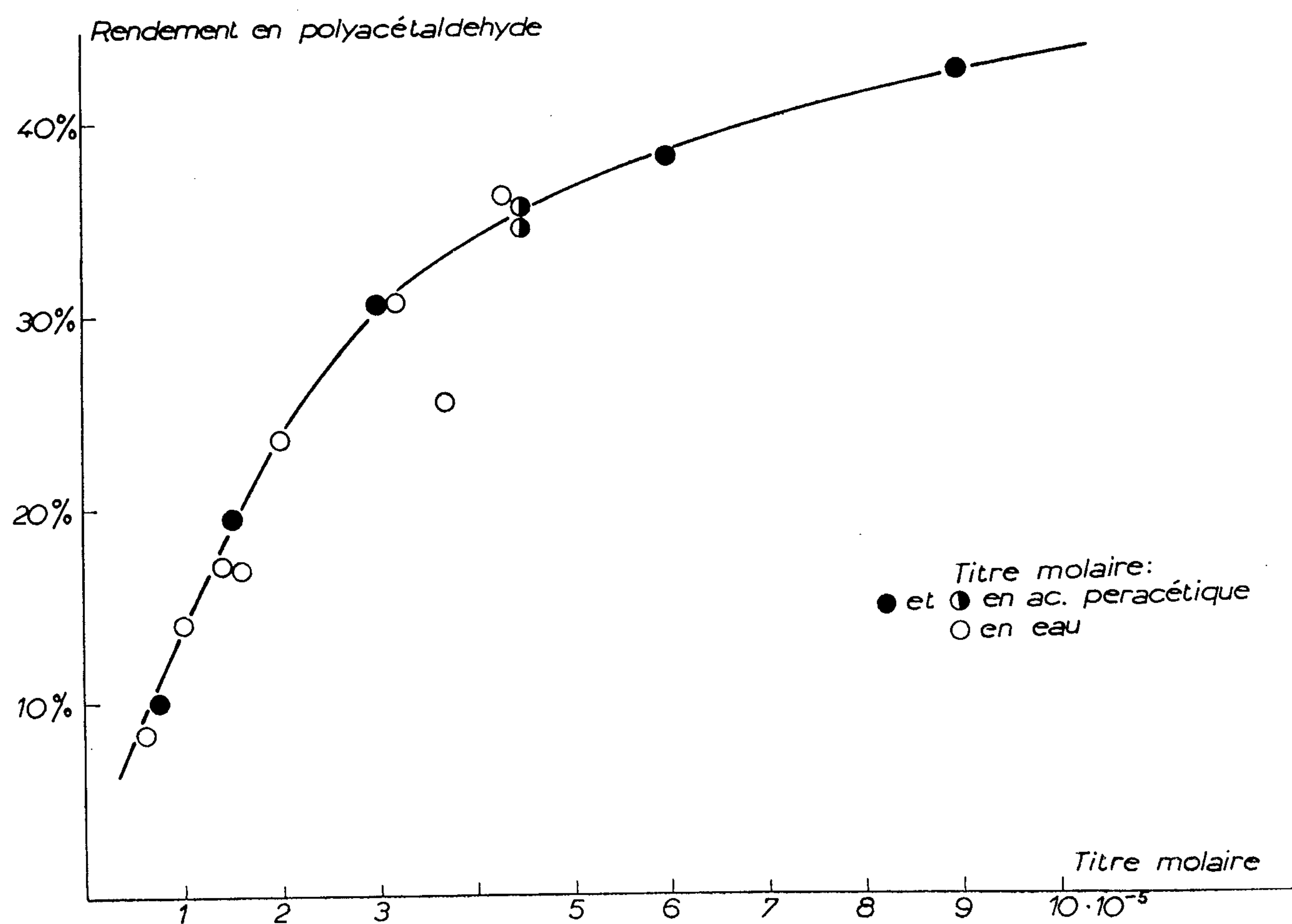
([3]) M. Letort et P. Mathis, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 651.

([4]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1765.

Exp. n°	Teneur pour 10^6 CH_3CHO en acide peracétique.	en eau (*).	Rendement (%).
C 27	7,5	7,5	10
D 09	15	15	19,5
C 28	30	30	30,6
C 29	60	60	38,2
D 07	90	90	42,6
D 08	180	180	43
B 91	45	6	8,3
B 62	45	10	14
C 21	45	14	17,1
C 41	45	16	16,8
B 67	45	20	23,6
B 94	45	32	30,7
C 13	45	37	25,5
C 24	45	43	36,2
B 64	45	47	35,7
C 56	45	64	34,5

(*) Ces teneurs en eau sont corrigées de la quantité de vapeur d'eau qui disparaît par adsorption irréversible sur la paroi du vase-laboratoire ([3]).

En portant le rendement de l'expérience en fonction de la teneur en initiateur, on observe, comme le montre la figure, que les points représentatifs de la première série d'expériences (cercles noirs) se placent sur une courbe régulière.



Or, les points représentatifs de la seconde série d'expériences se placent également sur cette courbe à la condition de considérer non plus la teneur en acide peracétique, mais la teneur *en constituant le moins abondant* (eau ou acide suivant les cas) du couple initiateur-cocatalyseur; ces valeurs sont soulignées dans le tableau.

L'initiateur (ou le cocatalyseur) n'agit donc que dans la proportion où il est accompagné, molécule pour molécule, par le cocatalyseur (ou par l'initiateur réciproquement). Ainsi, pour prendre un exemple précis dans l'expérience B 67 où la teneur en acide peracétique est 45.10^{-6} tout se passe, compte tenu de la première série d'expériences, comme s'il n'y avait que 20.10^{-6} de cet acide, ce qui correspond exactement à la teneur en eau de cette préparation.

L'ensemble de ces expériences confirment la conclusion à laquelle nous sommes parvenus par une autre voie (3) que, pour une teneur donnée en initiateur, le maximum de rendement coïncide avec le rapport stœchiométrique : 1 mole d'acide peracétique pour 1 mole H_2O. Il semble que ce soit la première fois, dans la littérature consacrée au phénomène de cocatalyse en polymérisation, qu'on signale ainsi l'existence d'un rapport stœchiométrique simple entre initiateur et cocatalyseur (5).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les réactions associées aux phénomènes de luminescence de la combustion du formaldéhyde.* Note de M. **Marcel Vanpée**, présentée par M. Paul Pascal.

Les phénomènes de luminescence observés dans la combustion du formaldéhyde sont accompagnés de la décomposition rapide de substances peroxydiques formées transitoirement pendant la période d'induction.

Poursuivant notre étude antérieure sur l'oxydation du formaldéhyde, nous avons été conduit à analyser les produits de la combustion en vue de déterminer les processus chimiques associés aux phénomènes de luminescence auxquels donne lieu cette oxydation dans certaines conditions (1).

La réaction, suivie par une méthode thermique, comme décrit précédemment (1), est interrompue brusquement par expansion des gaz dans un piège refroidi par l'oxygène liquide. Les gaz non condensés à savoir : H_2, CO et O_2 sont extraits immédiatement et analysés selon une variante (2) de la méthode

(5) D'après une communication privée (septembre 1955) du Professeur F.S. Dainton de l'Université de Leeds, celui-ci et ses collaborateurs ont fait une observation analogue dans la polymérisation du styrolène initiée par $SnCl_4$; dans ce cas, le maximum d'efficacité de l'initiateur coïncide avec les proportions molaires $SnCl_4$, $2H_2O$.

(1) M. Vanpée, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 951.

(2) M. Vanpée, *Bul. Soc. Chim. Belg.*, 62, 1953, p. 285.

de Lebeau et Marmasse [3]. Le piège est ensuite porté à la température de —80° C et l'anhydride carbonique, qui s'y dégage avec le formaldéhyde, est dosé suivant la méthode de Axford et Norrish [4]. Après cela, la phase condensée contient encore de l'eau, de l'acide performique et le peroxyde $CH_2OH—O—O—CH_2OH$ synthétisé par H. J. H. Fenton [5] à partir de l'aldéhyde formique et de l'eau oxygénée.

Nous avons pu nous en rendre compte par la distillation à la température constante de 0° C des produits recueillis au cours de 70 expériences successives effectuées dans les mêmes conditions que l'expérience A citée ci-après. Le résidu de la distillation était en effet un corps cristallin blanc qui, chauffé à la température de 57,8° C, se décomposait en hydrogène et acide formique. La décomposition complète de 29,33 mg de ce produit, sur un fil de platine chauffé au rouge a donné $5,667.10^{-4}$ mole H_2, $2,355.10^{-4}$ mole CO, $3,425.10^{-4}$ mole CO_2 et $2,843.10^{-4}$ mole H_2O soit 27,94 mg de matière comprenant donc les éléments H, O et C dans les proportions respectives de 0,488, 0,346 et 0,166. La théorie prévoit pour $(CH_2OH)_2O_2$: H : 0,5 ; O : 0,333 ; C : 0,166. Quant au produit de la distillation, constitué d'eau principalement, il renfermait encore $0,55.10^{-4}$ mole d'un peroxyde, identifiable à l'acide performique en ce qu'il présentait la propriété de libérer immédiatement l'iode des solutions neutres d'iodure de potassium. Comme la phase condensée à — 80° C ne contenait apparemment que des traces d'autres composés, nous avons songé à doser les deux peroxydes par leurs produits de pyrolyse. Si x, y et z représentent respectivement les quantités de dioxydiméthyle peroxyde, d'acide performique et d'eau et a, b, c et d celles des produits obtenus après la pyrolyse, c'est-à-dire : H_2, CO, CO_2 et H_2O, on aura les relations : $3x = a + b$ et $y = b + c - 2x$.

Nous avons dès lors effectué deux séries d'expériences, l'une dans le domaine de luminescence simple, l'autre dans celui où la luminescence est suivie d'une explosion. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau ci-après. On constate que les substances peroxydiques, formées transitoirement pendant la période d'induction, subissent pendant la période lumineuse une destruction rapide. En même temps il y a formation massive d'hydrogène et d'oxyde de carbone par suite de la décomposition de l'aldéhyde formique. Tous ces phénomènes se déclenchent simultanément après consommation de l'oxygène. On voit d'autre part que les valeurs de x et de y sont assez irrégulières, mais que leur somme ne présente pas ce défaut. Ce fait suggère que les peroxydes recueillis lors de l'analyse ne seraient autres que les produits de la condensation ultérieure avec le formaldéhyde d'un seul peroxyde intermédiaire.

(3) P. LEBEAU et P. MARMASSE, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1086.

(4) D. W. E. AXFORD et R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc.*, A 192, 1948, p. 518.

(5) *Proc. Roy. Soc.*, A 90, 1915, p. 492

Mélange $3\,CH_2O + 1\,O_2$ *à* 482° C.

(Récipient en verre pyrex : capacité 190 cm^3, diam. 4,4 cm).

	Temps (s).	H_2 (mm).	CO (mm).	O_2 (mm).	CO_2 (mm).	*a* (mm).	*b* (mm).	*c* (mm).	*x* (mm).	*y* (mm).	*x*+*y* (mm).	ΔT (° C).	
$P_{init.}$ = 29 mm ± 1 mm...	2,5	0,03	1,42	6,24	0,00	0,65	0,25	0,54	0,30	0,19	0,49	1,8	
	3,6	0,04	2,78	5,50	0,00	1,38	0,36	0,98	0,58	0,18	0,76	2,5	
	5,4	0,10	4,83	4,04	0,00	1,18	0,38	1,18	0,54	0,56	1,10	3,4	
	6,7	0,12	5,79	3,61	0,01	2,51	1,23	1,55	1,27	0,33	1,60	3,7	
	9,6	0,72	10,55	0,94	0,10	2,72	1,54	2,61	1,42	1,31	2,73	4,5	
	Luminescence bleue suivie de réaction rapide $(\Delta T)_{max}$ = 10,8.												
	10,3	3,11	14,79	0,51	0,27	0,01	0,04	0,97	0,02	0,97	0,99	7,7	
	11,4	4,85	16,57	0,47	0,40	0,01	0,03	0,46	0,01	0,46	0,47	3,6	
	12,5	6,62	19,27	0,51	0,57	0,02	0,00	0,39	0,01	0,38	0,39	1,9	
	14,1	7,61	19,53	0,42	0,60	0,17	0,05	0,22	0,07	0,12	0,19	0,8	
	15,7	7,25	19,54	0,49	0,73	0,22	0,04	0,15	0,09	0,01	0,10	0,3	
	17,8	7,57	19,60	0,42	0,75	0,24	0,02	0,15	0,09	0,00	0,09	0,1	
$P_{init.}$ = 39 mm ± 1 mm...	1,8	0,06	2,07	8,23	0,00	1,16	0,30	0,82	0,49	0,14	0,53	2,2	
	3,1	0,09	3,97	6,78	0,00	2,79	0,63	1,91	1,14	0,27	1,41	4,3	
	4,0	0,12	5,65	5,68	0,00	3,41	0,81	2,60	1,41	0,60	2,01	5,8	
	4,5	0,16	6,32	5,22	0,05	3,95	0,80	3,04	1,59	0,67	2,26	6,7	
	5,4	0,27	9,77	2,89	0,00	5,15	0,89	3,89	2,01	0,76	2,77	8,4	A
	6,2	0,33	10,91	2,27	0,04	4,01	0,93	3,41	1,64	1,06	2,70	9,8	
	6,6	1,54	14,20	0,90	0,22	2,07	9,79	2,62	0,95	1,50	2,45	13,0	
	Luminescence bleue suivie d'explosion.												
	4,1	13,58	22,85	1,29	3,13	0,07	0,02	0,14	0,03	0,10	0,13	–	(*)
	10,0	13,54	22,45	0,67	3,37	0,20	0,08	0,14	0,09	0,04	0,13	0,0	

(*) Coïncide avec l'explosion.

L'enregistrement des variations de pression en fonction du temps, au moyen d'un appareil suffisamment sensible, permettra dans une certaine mesure de vérifier cette hypothèse.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de la constitution sur l'association. Pressions de vapeur des systèmes formés par quelques xylénols avec le tétrachlorure de carbone.* Note de M. **David Bono**, présentée par M. Paul Pascal.

Les mesures de pressions de vapeur totales de quelques systèmes binaires du tétrachlorure de carbone avec des diméthylphénols ont été faites à 20° C. C'est la position respective des radicaux et de l'hydroxyle qui détermine le comportement thermodynamique relatif de ces substances.

Les xylénols, ou diméthylphénols, sont dénommés en commençant par le carbone qui porte l'hydroxyle. Les pressions de vapeur totales ont été déter-

minées pour les systèmes binaires formés par le tétrachlorure de carbone avec le xylénol 124, le xylénol 126, le xylénol 123 et le xylénol 135. La température est de 20° C ∓ 0,01° C pour tout l'intervalle des concentrations, dans tous les systèmes envisagés. Dans les trois derniers systèmes cités, l'apparition de la phase solide réduit l'intervalle des compositions à expérimenter.

Les pressions de vapeur totales ont été déterminées avec un appareil basé sur le principe de la méthode statique, permettant des mesures avec une précision de 3 à 5/10e de millimètre de mercure en valeur absolue.

Les produits utilisés sont des produits commerciaux purs, que nous avons soumis à une distillation fractionnée efficace. Voici quelques-unes de leurs constantes physicochimiques :

Xylénol 124. — Point d'ébullition sous 760 mm : 211° C; littérature, 211° C [1].

Xylénol 126. — Point du fusion : 44,5° C; littérature, 49° C [1]. Vitesse de cristallisation linéaire maxima 3 000 mm/mn.

Xylénol 123. — Point de fusion : 75,0° C; littérature, 74,5° C [1]. Vitesse de cristallisation linéaire maxima 810 mm/mn,

Xylénol 135. — Point de fusion : 63,5° C; littérature, 63 à 64° C [1]. Vitesse de cristallisation linéaire maxima, 280 mm/mn pour la variété stable.

On peut assimiler la pression partielle p_B du tétrachlorure de carbone, à la pression totale P du système. On calcule immédiatement f_B, le coefficient d'activité thermodynamique du tétrachlorure de carbone. Puis, celui f_A du xylénol en général, par intégration graphique de la relation de Duhem-Margules prise pour des accroissements finis :

$$\Delta \log f_A = -\frac{x_B}{x_A} \Delta \log f_B.$$

Le système de référence est un système dissymétrique tel que $f_A = 1$ pour $x_A = 0$ et $f_B = 1$ pour $x_B = 1$.

Nous avons établi par des mesures spectroscopiques portant sur un certain nombre de solutions de phénols dans le tétrachlorure de carbone la validité de la relation

$$\frac{f_A}{f_B} = \frac{C_{A_1}}{C_A}.$$

qui s'applique aux solutions idéales associées [2].

C_{A_1} est un titre exprimé en nombre de molécules monomères du constituant A, le xylénol, par litre de solution et C_A est le titre macroscopique. Le rapport f_A/f_B mesuré en thermodynamique nous fournit donc ici une mesure relative du taux d'association aux faibles concentrations en xylénol. La comparaison des valeurs

(1) L. v. ERIKSEN et E. DOBBERT, *Brennstoff Chemie*, 21-22, 1955, p. 338-345.

(2) I. PRIGOGINE, V. MATHOT et A. DESMYTER, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 58, 1949, p. 547.

de f_A/f_B permet de classer comme suit les xylénols du point de vue de l'association (nous n'envisageons pas ici l'influence du noyau benzénique sur l'association).

x_A.	P.	f_B.	f_A.	$\frac{f_A}{f_B}$.
(A) Xylénol 124. Tétrachlorure de carbone (B). Température 20° C.				
0,000	91,0	1,000	1,000	1,000
0,058	88,1	1,027	0,467	0,455
0,1338	84,5	1,072	0,316	0,295
0,224	80,6	1,141	0,245	0,215
0,2729	77,8	1,175	0,219	0,187
0,3137	76,8	1,229	0,189	0,170
0,3905	71,8	1,293	0,187	0,145
0,443	68,0	1,341	0,170	0,127
0,541	64,0	1,532	0,153	0,100
0,604	56,4	1,565	0,140	0,090
0,658	52,6	1,690	0,135	0,080
0,784	43,9	2,234	0,133	0,060
0,877	25,0	2,243	0,123	0,055
(A) Xylénol 123. Tétrachlorure de carbone (B). Température 20° C.				
0,000	91,0	1,000	1,000	1,000
0,028	89,0	1,006	0,812	0,807
0,051	87,5	1,013	0,714	0,704
0,114	86,9	1,077	0,443	0,411
(A) Xylénol 126. Tétrachlorure de carbone (B). Température 20° C.				
0,000	91,0	1,000	1,000	1,000
0,040	88,0	1,007	0,765	0,759
0,120	83,5	1,043	0,521	0,500
0,220	77,3	1,086	0,429	0,395
0,318	73,5	1,183	0,345	0,292
0,400	68,3	1,250	0,308	0,246
0,493	63,2	1,369	0,280	0,205
(A) Xylénol 135. Tétrachlorure de carbone (B). Température 20° C.				
0,000	91,0	1,000	1,000	1,000
0,044	89,3	1,026	0,572	0,555
0,091	87,4	1,056	0,429	0,406

Le xylénol 126 est le moins associé de tous et présente un comportement très particulier. Les xylénols 124 et 123 sont plus associés que le xylénol 126, mais présentent entre eux un taux d'association voisin. Le xylénol 135 est nettement le plus associé.

En interprétant l'association intermoléculaire de ces substances par la liaison hydrogène ([2]) on arrive à conclure que c'est la position des deux radicaux méthyle par rapport à l'hydroxyle qui détermine le comportement thermodynamique relatif des xylénols considérés. Ainsi, le voisinage des radicaux

méthyle et de l'hydroxyle dans le cas du xylénol 121 produit un empêchement stérique de l'association. Cet effet se fait moins sentir dans le cas des xylénols 122 et 124, qui ont seulement un radical voisin de l'hydroxyle. Dans le cas du xylénol 135 cet effet ne se manifeste pas dans l'association inférieure.

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle méthode de détermination de l'épaisseur des couches minces formées à la surface du cuivre par sulfuration.* Note de MM. **Jacques Benard** et **Jean-François Laurent**, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination de l'épaisseur des couches minces d'oxydes ou de sulfures formées par réaction à la surface des métaux est habituellement réalisée par l'une des trois méthodes suivantes : optique, électrométrique et gravimétrique. Afin de pouvoir effectuer localement avec une grande précision de telles mesures, nous avons songé à utiliser dans le cas des sulfures une méthode particulièrement sensible basée sur l'emploi du soufre radioactif. Celle-ci a été mise au point et éprouvée sur la réaction de sulfuration du cuivre à chaud par des mélanges $H_2 - H_2S$.

Le soufre d'origine est du ^{35}S (émetteur β) de haute activité spécifique spécialement préparé par le Commissariat à l'Énergie Atomique. Après réaction de H_2S^* sur des surfaces de cuivre de haute pureté, l'activité des échantillons est déterminée à l'aide d'un compteur cloche à fenêtre mince de 2 mg/cm². La fenêtre du compteur est posée sur une plaque de laiton dans laquelle est pratiquée une ouverture de 4 mm de diamètre; un système de repérage permet de situer avec précision, en face de celle-ci, une partie quelconque de la surface active.

L'étalonnage préalable doit permettre d'établir une relation entre le nombre de coups par minute et la masse de soufre répartie en couche mince en regard de la fenêtre. Il est réalisé en dissolvant le soufre radioactif dans du benzène pur et en déposant une dizaine de millimètres cubes de cette solution de titre connu à l'aide d'un tube capillaire gradué et étalonné, sur une plaque de cuivre sur laquelle est pratiquée une empreinte sphérique de 3 mm de diamètre et de 5 à 10 centièmes de millimètre de profondeur. L'évaporation du solvant laisse sur cette empreinte un dépôt de soufre actif de masse connue. La courbe d'étalonnage tracée par points est une droite.

La diffraction électronique nous ayant montré que dans les conditions de température où nous opérions (350°), le seul composé formé est le sulfure cuivreux, il est possible de déduire de la droite d'étalonnage la relation qui unit l'épaisseur du film à l'activité mesurée, en se basant sur la valeur de la densité de Cu_2S calculée d'après le volume de la maille cristalline. Une activité de 1.000 coups par minute correspondait, lorsque nous avons effectué

l'étalonnage, à une épaisseur de 165 Å et il est possible d'apprécier avec une bonne précision des épaisseurs de film n'excédant pas une dizaine d'angströms.

Afin d'éprouver la méthode, nous avons déterminé les épaisseurs de films obtenus par sulfuration d'échantillons de cuivre ayant subi des traitements superficiels différents (polissage au papier émeri 0000, ou polissage à l'alumine) et les valeurs obtenues ont été comparées à celles que donne la méthode électrométrique (tableau I). Les valeurs électrométriques correspondant au polissage à l'émeri 0000 sont celles données par Dyess et Miley [1], les autres ont été déterminées au laboratoire suivant la méthode décrite par ces auteurs.

TABLEAU I.

Polissage à l'alumine.

Couleur (teintes du 1er ordre).	Épaisseur (Å) S radioactif.	Épaisseur (Å) électrométrie.
Jaune très clair...	60	62
Rose clair........	110	113
Rose violet.......	145	142
Violet rose.......	190	202
Bleu............	310	303
Bleu vert........	480	465

Polissage au papier 0000.

Couleur (teintes du 1er ordre).	Épaisseur (Å) S radioactif.	Épaisseur (Å) électrométrie.
Brun rouge......	360	390
Pourpre.........	400	440
Bleu............	470	510
Vert argent......	780	815

L'examen du tableau montre un excellent accord entre les deux séries de résultats.

L'intérêt de la méthode au soufre radioactif paraissant résider surtout dans la possibilité qu'elle offre d'effectuer des mesures locales, nous avons voulu suivre la croissance d'un film de sulfure sur des cristaux d'orientations différentes appartenant à un même échantillon. La préparation de la surface comporte ici un polissage électrolytique au bain phosphorique [2] suivi d'un chauffage à 800° sous hydrogène dans l'appareil de sulfuration. Après chaque opération, le film de sulfure est dissous et la surface traitée comme précédemment.

Les résultats obtenus sur deux échantillons différents sont rassemblés dans le tableau II. Les orientations des éléments de surface monocristallins ont été déterminées par diagrammes de Laue en retour et les épaisseurs de sulfure par radioactivité.

L'examen du tableau montre que les teintes différentes observées en fonction de l'orientation et de la durée de réaction correspondent à des différences d'épaisseur du film, mesurables avec une grande précision.

Nous nous proposons d'étudier par cette méthode la cinétique de croissance anisotropique des films minces de sulfures sur différents métaux.

---

(1) J. B. Dyess et H. A. Miley, *T. A. I. M. E.*, **133**, 1939, p. 239.

(2) P. Jacquet, *Bull. Soc. Chim.*, 5, (3), 1936, p. 705.

TABLEAU II.

Échantillon I.			Échantillon II.		
Orientation.	Couleur.	Épaisseur (Å).	Orientation.	Couleur.	Épaisseur (Å).
(332)	Jaune clair	64	(210)	Rose clair	88
~ (100)	Rose	89	(510)-(511)	Bleu clair	102
(711)	Rose	93	(511)	Violet clair	113
(332)	Violet	255	(210)	Violet rose	148
~ (100)	Bleu	312	(510)-(511)	Violet rouge	170
(711)	Bleu foncé	373	(511)	Violet foncé	200
(332)	Violet orange	290	(210)	Violet rose	278
~ (100)	Gris	440	(510)-(511)	Bleu	297
(711)	Gris	470	(511)	Bleu	334

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la β-cyanéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone, I. Préparation et ouverture du cycle.* Note (*) de M. **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

La β-cyanéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone, préparée par condensation de Michael de la cyano-2 cyclopentanone avec l'acrylonitrile, donne, par action de la soude ou de l'acide nitrique, des dérivés polycarboxylés des types subérique ou pimélique. L'action de HCl concentré conduit, sans ouverture du cycle, à l'acide cyclopentanone-2 β-propionique.

Sous l'action des oxydants, les composés carbonylés cyclaniques donnent, par rupture du cycle et avec d'excellents rendements, les dérivés polycarboxylés. Les polyacides obtenus peuvent d'ailleurs être préparés par d'autres procédés, mais les synthèses exigent en général de longues suites de réactions et les rendements demeurent faibles.

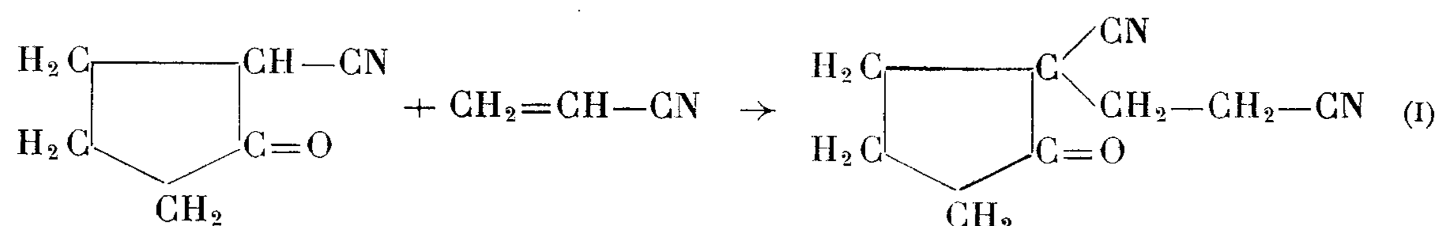
L. Gouin (1), traitant par la soude caustique ou l'acide nitrique les alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones, a préparé les acides adipiques ou glutariques α-substitués. La présence sur le cycle pentanonique de chaînes à fonctions nitrile ou ester, devait nous permettre d'accéder à des acides tri- et tétracarboxyliques.

Nous avons alors préparé très facilement, avec un rendement de 90 %, par condensation directe de la cyano-2 cyclopentanone avec l'acrylonitrile, la *β-cyanéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone* (I) $C_9H_{10}N_2O$ ($É_{21}$ 217-218°; $n_D^{7,5}$ 1,4868; $d_4^{7,5}$ 1,131).

(*) Séance du 9 janvier 1956.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1235.

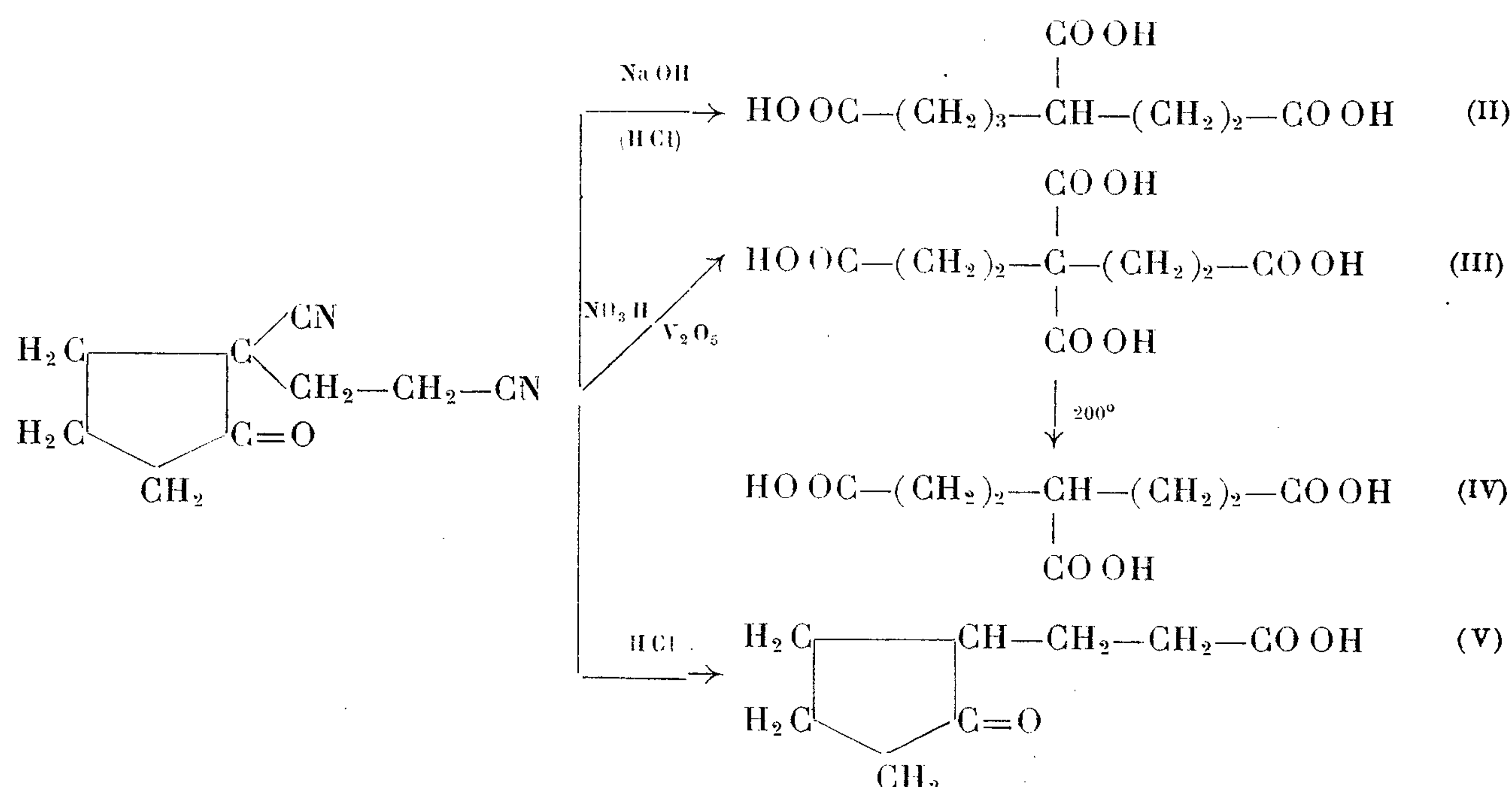
Semicarbazone $C_{10}H_{13}N_5O$ (F 215°); *phénylhydrazone* $C_{15}H_{16}N_3$ (F 128-129°)



La réaction est catalysée par la potasse en solution méthanolique, suivant les indications données par Iwanoff ([2]) dans la préparation de la β-cyanéthyl-2 cyano-2 cycloheptanone.

En traitant à l'ébullition la β-cyanéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone par un excès d'une solution de soude 12 N jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac, on obtient, après acidification chlorhydrique et extraction à l'éther, avec un rendement quantitatif, l'*acide carboxy-4 subérique* (II) $C_9H_{14}O_6$ (F 112°), recristallisable dans le benzène et l'acide acétique, et dont les constantes sont en bon accord avec celles données par Cook et Linstead ([3]).

Chauffée à l'ébullition avec l'acide nitrique concentré, en présence de V_2O_5 catalyseur, la β-cyanéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone conduit, avec un rendement de 92 %, à l'*acide γ-γ-dicarboxypimélique* (III) $C_9H_{12}O_8$ [F 187° (déc.)] recristallisable dans l'acide acétique. Ce tétracide, chauffé à 200° se transforme par décarboxylation en *acide γ-carboxypimélique* (IV) $C_8H_{12}O_6$ (F 115°) déjà signalé par Heinke et Perkin ([4]).



Traitée à l'ébullition par l'acide chlorhydrique concentré, la β-cyanéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone donne, sans ouverture du cycle, l'*acide cyclopentanone-2*

([2]) *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1600-1604.

([3]) *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 946-956.

([4]) *J. Chem. Soc.*, 69, 1896, p. 1509.

β-propionique (V) $C_8H_{12}O_3$ ($É_{15}$ 182°), liquide très visqueux, dont les constantes de ses dérivés cristallisés correspondent à celles de la littérature ([3]), ([5]).

Semicarbazone $C_9H_{15}N_3O_3$ (F 219°).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{14}H_{16}N_4O_6$ (F 170°).

Toutes ces réactions, avec ou sans ouverture de cycle, ont été observées avec la *β-cyanéthyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone* $C_{11}H_{15}NO_3$ ($É_{12}$ 187-188°; $n_D^{7,5}$ 1,4677; $d_4^{7,5}$ 1,109), préparée avec un rendement quantitatif par la méthode d'Iwanoff à partir de la carbéthoxy-2 cyclopentanone et déjà obtenue par Albertson ([6]), dans d'autres conditions expérimentales moins favorables. Sa *semicarbazone* $C_{12}H_{18}N_4O_3$ fond à 151°.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares.* Note de MM. **Félix Bertaut** et **Francis Forrat**, présentée par M. Charles Mauguin.

La présence dans les ferrites des terres rares d'une aimantation spontanée, attribuée jusqu'ici à une combinaison du type pérovskite, provient en réalité d'un corps $Fe_5B_3O_{12}$ (B = terre rare), isotype des grenats ($A_2B_3C_3O_{12}$), et possédant deux sous-réseaux de Fe dissymétriques, en accord avec les prévisions de Néel.

Les curieuses propriétés magnétiques des « ferrites des terres rares » ont fait l'objet de plusieurs travaux ([1]), ([2]), ([3]) qui les ont attribuées à une structure du type des pérovskites ([4]). L'explication des propriétés magnétiques, avancée par L. Néel ([5]), suppose essentiellement que dans le ferrite de gadolinium le fer se trouve sur deux sous-réseaux différents et que l'aimantation spontanée ferrimagnétique provenant de ces deux sous-réseaux est couplée avec le paramagnétisme du sous-réseau des terres rares.

De sérieuses raisons d'ordre cristallographique et d'ordre chimique nous inclinent cependant à penser que l'aimantation spontanée ne peut pas provenir d'une structure du type pérovskite ([6]). En premier lieu en effet, un grand nombre de pérovskites déformées XYO_3 (X = terre rare, Y = élément de transition trivalent, Fe, Mn, Cr etc.) cristallise dans le groupe d'espace orthorhom-

---

([5]) Kalyanmay Sen et P. Bagchi, *Science et Culture*, 20, 1954, p. 254.

([6]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2594-2599.

([1]) H. Forestier et G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1844; 235, 1952, p. 48; 237, 1953, p. 1554.

([2]) R. Pauthenet et P. Blum, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 33.

([3]) G. Guiot-Guillain, R. Pauthenet et H. Forestier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 155.

([4]) G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1832.

([5]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.

([6]) Cela ne remet pas en question les mesures magnétiques des auteurs cités; elles restent vraies, en général, à un changement d'échelle près.

bique D_{2h}^{16}-Pbnm et Fe s'y trouve dans une position sans paramètre (4*b* des Tabl. Int.), lieu de centres de symétrie [7]. Une telle structure est incompatible avec les prévisions de Néel qui exigent l'existence de deux sous-réseaux différents de Fe. En second lieu, les préparations de $GdFeO_3$, effectuées par différents auteurs [1], [2], [7], possèdent des aimantations spontanées différentes, celle de notre préparation étant la plus faible d'après les mesures de Pauthenet.

Puisqu'il est facile de trouver Fe_2O_3 à un degré suffisant de pureté, ce qui au contraire n'est pas du tout le cas pour Gd_2O_3, nous avons supposé que les aimantations spontanées observées se rapportaient à une impureté plus riche en Fe_2O_3 que la composition 1 : 1. Effectivement lorsqu'on augmente systématiquement la proportion de Fe, on voit sur les diagrammes Debye-Scherrer que la phase pérovskite cède progressivement sa place à une structure nouvelle dont la formule doit être $n\,Fe_2O_3$, Gd_2O_3 avec n légèrement inférieur à 2, car pour $n = 2$ les raies les plus fortes du diagramme de Fe_2O_3-α apparaissent faiblement.

La formule vraie a été établie par la structure. La substance est cubique centrée, $\mathbf{a} = 12,44$ Å. Les règles d'extinction — (O*kl*) n'existe qu'avec k et l pair et (hhl) n'existe qu'avec $2h + l = 4n$ — indiquent que le groupe probable O_h^{10}-Ia 3*d* (du moins en ce qui concerne les atomes lourds). L'observation que les raies ($h =$ impair, $k =$ impair, $l =$ pair) n'existent qu'avec $l = 4n + 2$, implique que les atomes lourds doivent se trouver dans des positions sans paramètres (16*a*, 16*b*, 24*c*, 24*d* des Tabl. Int.). Un excellent accord avec les intensités observées est obtenu en plaçant Fe en 16*a* et 24*d*, et Gd en 24*c*. La formule exacte est donc $5\,Fe_2O_3$, $3\,Gd_2O_3$. La maille contient 8 unités de formule $Fe_5Gd_3O_{12}$, en accord avec les encombrements connus de Fe_2O_3 et de Gd_2O_3.

Un atome *a* a 6 voisins *c* (ou *d*) aux sommets d'un octaèdre [8] à la distance $\mathbf{a}\sqrt{5}/8 = 3,48$ Å. Un atome *c* (ou *d*) a 4 voisins *a* aux sommets d'un tétraèdre [8]. De plus chaque atome *c* (ou *d*) a 4 voisins proches de même espèce *c* (ou *d*) à la distance $\mathbf{a}\sqrt{6}/8 = 3,81$ Å, formant un tétraèdre [8]. Les distances *a*-*a* sont considérablement plus longues, la plus courte étant de $\mathbf{a}\sqrt{3}/4 = 5,39$ Å. Chaque atome *c* (ou *d*) a 2 voisins *d* (ou *c*) alignés à la distance $\mathbf{a}/4 = 3,11$ Å.

Les positions 96*h* dans O_h^{10}, dépendant de trois paramètres x, y, z permettent de caser les atomes d'oxygène. Avec les valeurs (provisoires) $x = 0,142$, $y = -0,038$, $z = 0,052$, Fe (en 16*a*) se trouve dans des octaèdres réguliers (Fe — O = 1,94 Å), Fe en 24*d* se trouve dans des tétraèdres (Fe — O = 1,84 Å), enfin Gd, en 24*c*, a huit voisins O équidistants (Gd — O = 2,51 Å).

[7] F. Bertaut et F. Forrat, *J. de Physique et le Rad.*, 17, 1956 (sous presse).

[8] Non régulier.

Arrivés à ce stade, nous avons découvert le fait inattendu que la substance est isotype des grenats [type H31 des Strukturber. ([9])] dont la formule est en général donnée comme $A_2B_3(SiO_4)_3$ et que l'on écrirait mieux $A_2B_3C_3X_{12}$ où A, B et C ont les coordinations respectives 6, 8 et 4, les valences respectives *a*, *b*, *c* et *x* étant telles que $2a+3b+3c=12x$. (Dans notre cas $A=C=Fe$, $B=$ terre rare).

Des corps de formule $Fe_5B_3O_{12}$ ont été préparés avec $B=Er$; Y; Dy; Gd; $Y_{0,5}Nd_{0,5}$; Sm. Les paramètres **a** varient dans l'ordre croissant des rayons atomiques de l'ion B et sont $\mathbf{a}=12{,}33$; 12,36; 12,38; 12,44; 12,49; 12,52 Å respectivement. Tous les corps sont magnétiques à température ordinaire sauf celui avec $B=Gd$ qui l'est à des températures plus basses. Il convient de rapprocher la structure décrite des ferrites spinelles Fe_2MO_4 ($M=$ ion bivalent). Le rapport cation : anion y est également 3 : 4. La distance entre les atomes des sous-réseaux *a* et *d*(3,48 Å) est égale à la distance *ferrimagnétique* qui sépare les atomes des sous-réseaux des sites tétra- et octa-édriques dans le spinelle Fe_3O_4 par exemple. Le rapport du nombre des sites tétra- et octa-édriques est différent; 1 : 2 dans les spinelles, il est ici 3 : 2.

Dans le cas de $Fe_5Y_3O_{12}$ (Y n'est pas une terre rare et Y^{+++} a la configuration saturée de Kr), la théorie des propriétés magnétiques ne fera intervenir que les interactions *a*—*a*, *d*—*d*, et *a*—*d*. Si d'autre part nous remarquons que le sous-réseau *d* peut à son tour se partager en deux sous-réseaux secondaires *d'* et *d''* (*cf.* positions 12*a* et 12*b* dans le groupe T_d^6-I$\bar{4}3d$ ou positions 12*c* et 12*d* dans O^8-I4_13) de telle sorte que les quatre voisins les plus proches d'un atome de *d'* (distance $d'd''=\mathbf{a}\sqrt{6}/8\approx 3{,}8$ Å) appartiennent à *d''* et vice versa ([10]), la symétrie restant cubique, on peut alors concevoir, sous réserve de valeurs convenables des interactions, que ce sous-réseau *d* devienne antiferromagnétique à basse température : il serait alors possible d'interpréter la forte diminution de l'aimantation spontanée qui se produit aux très basses températures pour le ferrite de gadolinium, d'une manière différente de celle qui avait été proposée par Néel ([5]) et qui invoquait la formation de deux sous-réseaux secondaires dans le sous-réseau primaire des ions Gd.

La prévision essentielle de Néel ([5]), à savoir l'existence de deux sous-réseaux de Fe dissymétriques (ici 16*a* et 24*d* dans O_h^{10}-I *a*3*d*) trouve sa confirmation dans la structure. L'étude des propriétés magnétiques fera l'objet d'une prochaine publication de M. Pauthenet.

([9]) *SB I*, 1913-1928, p. 363.

([10]) Cette possibilité n'existe pas pour le sous-réseau *c* (c'est-à-dire *c* peut encore se partager en deux sous-réseaux secondaires *c'* et *c''*, mais tels que les quatre voisins proches d'un atome de *c' restent* sur *c'*).

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Méthode de diffraction X permettant de suivre de façon continue la croissance des grains d'une éprouvette pendant le recuit.* Note (*) de MM. **Henri-Jean Latière** et **Roger Michaud**, transmise par M. Louis Néel.

La méthode suivante offre la possibilité, dans l'étude de la croissance des cristaux par recuit, de prendre en une *seule* pose un diagramme de la *quasi-totalité* des cristaux d'une éprouvette, de métal et d'épaisseur quelconques; en relevant sans interruption une série de tels diagrammes, on obtient ainsi un film quasi continu de l'évolution d'ensemble de la structure.

Cette méthode complète celles récemment mises au point en micrographie et en rayons X ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), et notamment celle de Schulz ([6]) qui n'utilise qu'un seul film pour recevoir la diffraction d'un faisceau polychromatique divergent de rayons X.

Principe de la méthode. — Dans la méthode ci-dessous on dispose deux films parallèles sur le trajet des faisceaux diffractés, pour obtenir deux diagrammes de Laue décalés l'un par rapport à l'autre. L'enveloppe des droites qui joignent les points singuliers des contours de deux taches correspondantes des diagrammes, coupe l'éprouvette suivant la frontière du grain qu'on peut ainsi dessiner par une construction géométrique simple. La méthode permet de suivre l'apparition de germes cristallins et de *déterminer les grains dans lesquels ils se forment.*

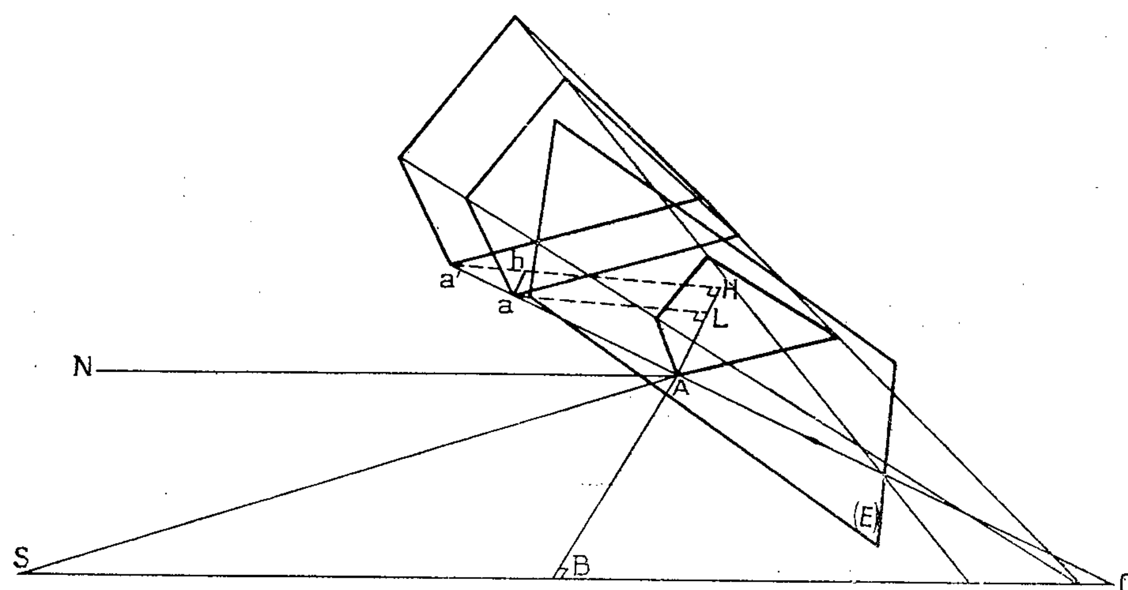


Fig. 1.

(*) Séance du 4 janvier 1956.

([1]) P. Lacombe et L. Beaujard, *J. Inst. M.*, septembre 1947, p. 1-16.

([2]) P. Lacombe et M. Mouflard, *Met. Cor. Ind.*, n° 34, 1953, p. 471.

([3]) P. J. E. Forsyth, *Rev. de Mét.*, mai 1954, p. 344.

([4]) A. Guinier et J. Tennevin, *Acta. Crist.*, 2, Part 3, juin 1949, p. 133.

([5]) R. Michaud, *Thèses*, Université Aix-Marseille, 1949, p. 40.

([6]) G. V. Schultz, *Journal of Met.*, septembre 1954, p. 1280.

La source S (*fig.* 1) est le foyer d'un tube à anticathode de cuivre, excitée sous 20 mA × 45 kV dont on utilise le rayonnement polychromatique. Le faisceau, divergent pyramidal, délimité par des fentes, frappe l'éprouvette disposée loin de la source, à 25 cm par exemple. Soit un grain A... de l'éprouvette E. Coupons le faisceau diffracté par deux films parallèles à A..., respectivement distants de ce dernier de 3 et 4 cm par exemple. On obtient des taches *a*... et *a'*... reproduisant la forme du cristal, qui ne sont pas semblables mais dont toute droite qui joint deux points correspondants *a* et *a'* passe par le point correspondant A du grain.

On peut donc, point par point, après développement des films, s'ils sont repérés en position par rapport à l'éprouvette, dessiner les contours des grains tels qu'ils étaient au moment où les diagrammes ont été pris.

Pour cela, projetons orthogonalement les films sur l'éprouvette. H étant la projection de *a'* et *h*, ces trois points coïncident; L étant la projection de *a*, ces deux points coïncident aussi. Il ne reste plus qu'à tracer A en appliquant la relation

$$\mathrm{HA} = ah\,\frac{a'\mathrm{H}}{a'h},$$

ah, distance mesurée entre les projections orthogonales de deux points correspondants des taches;

*a'*H, distance connue du film le plus éloigné, à l'éprouvette.

a'h, distance connue entre les deux films.



Fig. 2*a*. — Diagramme X.

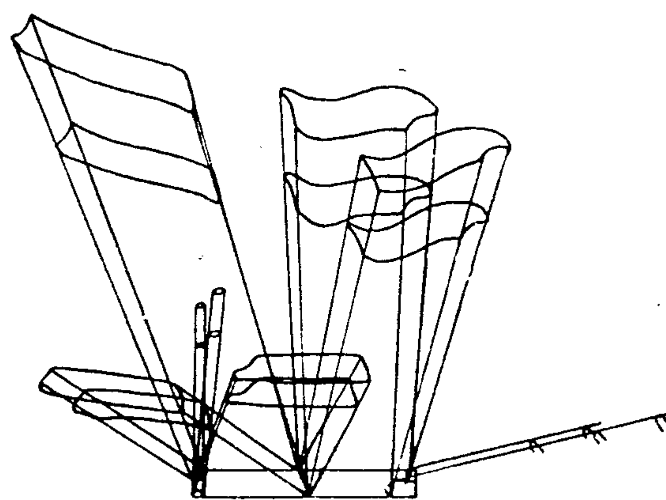


Fig. 2*b*. — Dépouillement du diagramme.



Fig. 2*c*. — Éprouvette.

D'ailleurs, même si le foyer du tube n'est pas très ponctuel, l'élargissement correspondant de chaque tache n'est pas trop gênant. On a en effet

$$\mu' = \mu\,\frac{\delta}{\mathrm{D}}\,\frac{1}{\cos(\varphi - \theta)},$$

où μ' est l'élargissement des taches dû à la largeur apparente μ du foyer quand l'échantillon est à la distance D du foyer et le film à la distance δ de l'échantillon, φ étant l'angle de la surface de la lame avec la normale au plan réticulaire, et θ l'angle de Bragg.

Ce qui donne $\mu' =$ environ 0,1 mm pour $\mu = 0,7$ mm, par exemple.

La figure 2 montre l'application pratique de la méthode au cas d'un monocristal déformé : on voit que le dépouillement (*b*) des diagrammes (*a*) restitue en position correcte les frontières visibles sur la photographie de l'éprouvette (*c*).

Les frontières étant ainsi tracées, on peut déterminer en outre l'orientation des critaux à l'aide du stéréographe imaginé précédement ([6]).

Nous avons déjà appliqué cette méthode pour suivre chaque grain depuis sa naissance, dans les cas de croissance normale après recristallisation primaire et de croissance après écrouissage critique ([7]).

GÉOLOGIE. — *Répétitions isoclinales et granitisation dans deux séries cristallophylliennes anciennes (Alpes françaises et Maures).* Note de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

La structure isoclinale des séries cristallophylliennes dans les régions étudiées s'expliquerait par la présence, en dessous de celles-ci, pendant la phase de plissement, d'un substratum en cours de granitisation.

Différentes parties de massifs cristallins anciens présentent des structures géologiques caractérisées par l'alternance de séries cristallophylliennes très redressées et de bandes granitiques ou gneissiques (migmatites). Au cours de travaux sur le terrain accomplis depuis 7 ou 8 ans, j'ai eu l'occasion d'étudier deux régions présentant ce type de structure : les Massifs cristallins externes des Alpes françaises [Mont Blanc, Belledonne et Grandes Rousses, en collaboration avec C. Bordet ([1])] et le massif des Maures. J'y ai remarqué un certain nombre de faits qu'il semble possible d'interpréter logiquement.

I. Les séries cristallophylliennes que l'on rencontre dans les massifs étudiés, sont des séries stratifiées dans lesquelles la schistosité coïncide très généralement avec la stratification.

a. Il m'a été possible d'y reconnaître des *successions stratigraphiques* valables pour chacune de ces régions; des phénomènes géologiques classiques y sont décelables : variations de faciès (amphibolite des Maures), discordances, changements de type de sédimentation (séries satinée et verte

([7]) H.-J. Latière, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1237.

([1]) P. Bordet et C. Bordet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 305, 500 et 702.

des Alpes), etc. Contrairement à l'opinion des anciens auteurs [2], l'épaisseur de ces séries n'est pas très grande : 2 ou 3 milliers de mètres, dans les Maures, une dizaine dans les Alpes. La détermination de cette épaisseur, dans une région donnée, est très importante, car elle en rend possible l'analyse géologique. Cependant, cette analyse reste difficile pour diverses raisons : une grande monotonie des faciès, un écrasement habituel des formations, enfin, une accordance générale qui cache les discordances, les contacts anormaux, et fait habituellement disparaître les charnières; deux charnières synclinales sont pourtant connues dans les Alpes (d'après C. Bordet) et une charnière anticlinale dans les Maures.

b. Un métamorphisme régional faible a transformé les sédiments et contribue à accroître leur monotonie (ectinites de la zone des micaschistes dans les deux régions). Mais un caractère constant de ces ensembles est le fait que la base de la série stratigraphique est *transformée en migmatites ou en granites*. La migmatisation s'est d'ailleurs élevée à des niveaux stratigraphiques différents suivant les points. Elle a, de plus, affecté certaines zones des séries superposées (région de la Tourre dans les Maures, près de Grimaud, de l'Étendard dans les Grandes Rousses).

c. L'analyse tectonique montre l'existence d'axes anticlinaux et d'axes synclinaux, rectilignes (Alpes) ou gauchis (Maures), que l'on peut suivre parfois sur de grandes distances [2]. Les flancs des anticlinaux sont soit simples, soit répétés plusieurs fois par des plis-failles longitudinaux (Grandes Rousses). Les deux flancs ne sont pas toujours également développés et l'un d'eux peut même faire entièrement défaut (bordure orientale des Sept-Laux). Enfin, des accidents transversaux existent généralement; dans certains cas, ils perturbent la succession des unités de la structure longitudinale (accident transversal de Fond de France dans le Massif des Sept-Laux).

d. Les formations stratigraphiquement discordantes sur ces édifices sont, d'ordinaire, localisées dans des structures de même type (« *répliques structurales* ») : synclinaux dans d'anciens synclinaux (synclinal stéphanien du Plan de la Tour, Maures), lames coincées dans les accidents longitudinaux (stéphanien de l'Herpie, Grandes Rousses), fossés d'effondrement sur les accidents transversaux (fossé permien de Collobrières, Maures).

II. En outre, il est possible de distinguer dans ces régions trois types de granites différents.

a. Les « *granites anticlinaux* » forment des bandes qui jalonnent certains axes anticlinaux. Ils peuvent passer latéralement aux migmatites de base de la série stratigraphique : celles-ci se présentent alors comme le prolongement de l'auréole de contact feldspathisée de ces granites. Ils sont peu

---

([2]) P. Bordet et C. Bordet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 830.

évolués chimiquement et ont une composition très proche de celle des migmatites; certains caractères chimiques sont communs à ces deux types de roches (dans les Alpes, teneur anormale en titane). Ils ont été plus ou moins écrasés, parfois entièrement mylonitisés et peuvent avoir subi un certain métamorphisme. Telles sont les *protogines* des Alpes.

b. Les « *granites synclinaux* » sont encore des granites en bandes, mais ils jalonnent des axes synclinaux. S'ils ont souvent une auréole feldspathisée, celle-ci ne comporte plus de vraies migmatites. Ils sont généralement plus clairs que les granites anticlinaux et moins écrasés (granite des Sept-Laux).

c. Enfin, il peut exister des granites tardifs en batholites qui recoupent à l'emporte-pièce les structures et tendent chimiquement vers le type « granulite » (granulite des Grandes Rousses *pro parte*).

La distinction de ces trois types de granites est généralement possible, mais un passage continu des deux premiers au troisième n'est pas exclu; en outre leur présence simultanée n'est pas absolument générale.

III. Tous ces faits semblent appeler les remarques suivantes :

La présence de granites et de migmatites dans les anticlinaux montre, qu'au début du plissement la série cristallophyllienne reposait sur des roches de ce type. Les « granites synclinaux » n'ont pu se mettre en place que lorsque les charnières synclinales étaient déjà formées; ils sont donc plus tardifs et postérieurs à la phase majeure de plissement. Quant aux granites batholitiques, ils doivent être encore plus récents, puisqu'ils ne sont plus influencés par les structures, qu'ils recoupent à l'emporte-pièce.

On constate donc une évolution parallèle de deux séries de phénomènes qui paraissaient *a priori* indépendants : d'une part, le plissement d'une série stratifiée, initialement tabulaire, qui aboutit à une succession de plis isoclinaux accolés; d'autre part, l'évolution pétrographique du substratum qui se migmatise puis donne naissance successivement à des granites de plus en plus leucocrates. Il semble logique de penser qu'il existe une relation entre ces deux séries de phénomènes.

En effet, pour qu'une série, occupant initialement une surface notable de l'écorce terrestre, puisse acquérir la structure isoclinale, il faut qu'aucun socle rigide ne s'oppose à sa réduction de largeur. Cela n'est généralement pas le cas dans les chaînes de montagnes récentes, d'où la relative rareté de cette structure ([3]). Mais, ainsi que nous l'avons vu, le substratum des séries étudiées présentait, lors du plissement, un état pétrographique auquel il n'est pas illogique d'attribuer une plasticité exceptionnelle sous les efforts tectoniques. Ce serait donc l'existence de migmatites et de granites en profondeur qui aurait permis l'apparition de la structure isoclinale dans

([3]) P. FALLOT, *Bull. Soc. Géol. France*, 3e série, 14, 1944, p. 99.

les séries superposées; tout s'est passé, en effet, comme si le plissement avait pu s'accentuer sans rencontrer d'obstacle, jusqu'au moment où les flancs des anticlinaux et des synclinaux sont venus en contact. La résistance mécanique de l'ensemble s'est alors trouvée brusquement augmentée dans des proportions telles que, mis à part les phénomènes de mylonitisation généralisée, seules des cassures transversales ont encore pu prendre naissance. Quant à la genèse tardive des « granites synclinaux », elle pourrait s'expliquer par le développement de la granitisation dans les zones comprimées et portées vers la profondeur.

En résumé, la structure isoclinale des séries cristallophylliennes, dans les régions étudiées, s'expliquerait par l'absence, en dessous de celles-ci, de substratum rigide, pendant la phase de plissement. La plasticité que l'on est conduit à attribuer à ce substratum serait due au fait qu'il était, pendant cette période, en cours de migmatisation et de granitisation.

La même explication serait probablement valable ailleurs, en Bretagne par exemple, où la carte géologique évoque au premier coup d'œil, des structures d'un type analogue quoique beaucoup plus complexes.

GÉOLOGIE. — *Sur les déformations plastiques, dans les conditions du métamorphisme régional, des conglomérats du Nord des Rehamna (Maroc occidental).* Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Les conglomérats dévoniens pris dans le métamorphisme régional du Nord des Rehamna sont toujours déformés de façon plastique. L'analyse de cette déformation et de son extension aux roches encaissantes fait ressortir la grande malléabilité des roches dans les conditions du métamorphisme régional de profondeur moyenne. Précisions sur le type de schistosité des Rehamna.

Les altérations que le métamorphisme régional d'âge carbonifère a fait subir aux conglomérats d'origine dévonienne dans le Nord des Rehamna comportent, outre les fracturations des galets dont il a été question précédemment [1], des déformations plastiques. Celles-ci se résolvent en trois processus :

1° Aplatissement dans le plan de schistosité; on sait par ailleurs que la schistosité correspond en règle générale à l'ancienne stratification.

2° Étirement suivant une direction privilégiée du plan de schistosité. La *linéation d'étirement* qui en résulte est apparente sur tous les conglomérats; elle ressort aussi souvent, dans les phyllades, micaschistes et même calcaires schisteux, de l'allongement statistique des grains, et de lentilles d'étirement; dans les roches micacées elle correspond à la direction la plus fréquente du microplissement. L'orientation de la linéation d'éti-

---

[1] M. Gigout, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 151.

rement varie peu dans l'ensemble du territoire étudié (20 × 20 km) : elle se maintient entre 30 et 40° Nord-Est à Nord-Nord-Est; elle est plus stable que la schistosité, et se trouve placée entre sa direction et son pendage.

3° Plissotement, postérieur à la schistosité, et de direction irrégulière.

L'intensité de chacun de ces trois processus de déformation varie avec les endroits, de sorte que les galets de conglomérats par exemple sont transformés selon les points en fibres allongées, galettes aplaties, amandes, fibres ondulées, galettes ou amandes gondolées. La déformation la plus complète et intense se rencontre au Nord du douar Jaafra, où les éléments, mêlés de quartz filonien, le tout très aplati et plissoté, sont méconnaissables si l'on n'a pas suivi pas à pas les étapes des transformations.

L'étirement des galets atteint son maximum à l'extrémité sud du Kef el Mouneb, avec le rapport 20 de la longueur à l'épaisseur. Dans l'ensemble l'étirement est plus constant et intense que l'aplatissement. Dans le même ordre d'idées il arrive souvent que les phyllades et micaschistes encaissants aient une linéation plus nette que la schistosité. Nos roches sont donc des *ectinites* au sens de J. Jung et M. Roques (2), bien que ce terme ait été créé pour des roches d'un métamorphisme régional plus poussé.

Parmi les mécanismes intimes réalisant ces déformations plastiques nous avons pu reconnaître des broyages, des déplacements relatifs de cristaux, des maclages, des torsions cristallines (extinction roulante) et des nourrissages combinés avec des amaigrissements.

Ainsi les conglomérats déformés des Rehamna soulignent une plasticité intense des roches soumises au métamorphisme régional, dans la zone des phyllades et le début de la zone des micaschistes. Le phénomène mérite de ne pas être sous-estimé. Il a des répercussions importantes en tectonique (3). On doit se représenter que, dans ces conditions de métamorphisme, les roches ont la faculté de répondre aux contraintes orogéniques au moins autant par un lent écoulement visqueux que par plissement et dislocation. C'est un troisième agent de la tectonique, dès qu'on atteint une certaine profondeur.

Revenons sur la schistosité des Rehamna. Il arrive qu'elle soit cachée par l'étirement, aidé ou non du microplissement, mais c'est généralement un caractère très apparent. Elle correspond à une disposition parallèle des plaquettes de minéraux micacés, associée au parallélisme des feuillets de composition différente (foliation selon Darwin). Le fait que la schistosité des Rehamna soit confondue avec le plan d'aplatissement des galets de

(2) *Rev. sc. nat. Auvergne*, 1, fasc. 4, 1936.

(3) *Cf.* J. Goguel, *C. R. XIXe Congr. géol. intern.*, fasc. III, 1953, p. 141.

conglomérats déformés prouve incontestablement qu'elle est perpendiculaire à la pression principale, dans le système des pressions dirigées qui régnaient au moment du métamorphisme. C'est une « schistosité de flux ». Puisqu'elle correspond dans l'ensemble à l'ancienne stratification et est plissée comme elle il faut qu'elle soit antérieure au plissement. Elle est donc fondamentalement différente de la schistosité *s.s.* de P. Fourmarier (*slaty cleavage* de D. Sharpe), qui est oblique à la stratification, et parallèle aux plans axiaux des plis; on conçoit généralement celle-ci comme l'effet des forces de compressions orogéniques tangentielles. La distinction de ces deux types de schistosité est déjà classique, mais leurs mécanismes respectifs ne sont pas entièrement élucidés, aussi n'est-il pas inutile d'en décrire de nouveaux exemples.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge caradocien des quartzites du pays des Sokhret (Maroc hercynien central).* Note de MM. **Georges Choubert, Pierre Hupé, William van Leckwijck** et **Gabriel Suter**, présentée par M. Paul Fallot.

On distinguait dans le Pays des Sokhret, deux séries quartzitiques : l'une ordovicienne, l'autre ludlowo-gédinienne. Cette seconde attribution basée sur de mauvais fossiles, est rectifiée. Ces quartzites sont tous ordoviciens. Leur faune de Trilobites montre d'étroites affinités avec celle de l'Europe moyenne et méridionale.

Le Pays des Sokhret, constituant l'extrémité Sud-Ouest du Maroc hercynien central, se rattache directement à l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès (1).

Limité au Nord par le granite des Zaer, il disparaît au Sud sous le Plateau crétacé des phosphates. A l'Est, il s'adosse à l'axe anticlinal le plus occidental (dit des Oulad Khalouck) (2) de l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès, cependant qu'à l'Ouest un accident tectonique le limite au contact du pays des flysch dévono-dinantiens du Khatouat-Benahmed.

Sa morphologie très particulière en fait un domaine bien à part dans l'ensemble du Maroc central : c'est une sorte de haute surface, couverte par d'importants dépôts quaternaires qui masquent le plus souvent le substratum schisteux, et dont seules émergent les formations quartzitiques largement développées en longues crêtes rectilignes, aux reliefs escarpés et ruiniformes, les « Sokhret » allongées Nord, Nord-Est, Sud, Sud-Ouest.

Dans la portion orientale de cette région, entre les niveaux quartzitiques, s'allongent quelques axes anticlinaux secondaires (Llandeilo sup. avec les schistes-faciès d'Ouljet bou Khemis à Trinucleidae, complexe schisto-gréseux

(1) H. Termier, *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, n° 33, 1936; H. Termier, B. Owodenko et J. Agard, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 82, 1950.

(2) W. Van Leckwijck, G. Suter et H. Termier, *Notes Serv. géol. Maroc.*, 11, 1955, p. 9-43.

du Llandeilo moyen) et synclinaux (schistes à Graptolithes, avec quelques petits niveaux gréseux, du Gothlandien).

Les quartzites ont récemment fourni, comme on le verra plus loin, des faunes à *Calymenella* cf. *media* (initialement déterminée comme *Homalonotus brongniarti*) (¹) bien caractéristiques des formations caradociennes dans tout le reste de l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès (¹), (²).

Vers l'Ouest, au-delà d'un dernier synclinal de Gothlandien fossilifère (Talaa Serraga), les faciès changent quelque peu et s'uniformisent. Au lieu des séries bien typiques précédemment signalées (schistes gréseux du Llandeilo inférieur, Llandeilo supérieur à faciès d'Ouljet bou Khemis, quartzites du Caradoc, schistes du Gothlandien), on n'observe plus qu'une série schisto-gréseuse mal différenciée, où se développent irrégulièrement de nombreux niveaux gréseux ou quartzitiques d'importance très diverse, certains fort puissants (Koudiat er Rhih, Delaa, Taksbit). Les faunes y sont aussi quelque peu différentes et avaient jusqu'à présent fourni, outre quelques Trilobites mal conservés, de très nombreuses *Orthis* et autres Brachiopodes, dont les déterminations (*Orthis lunata*, *Schizophoria provulvaria*, *S. personata*, *Acaste downigæ*, *A. spinosa*, etc.) avaient conduit à placer ces séries au sommet du Gothlandien ou dans le Gédinnien. Bien plus, des faunes similaires, retrouvées par la suite çà et là, en d'autres points de l'anticlinorium, conduisaient à y localiser quelques taches de Gédinnien et, de là, à admettre l'existence d'une discordance calédonienne que l'on voulut étendre à l'ensemble du Maroc central (³).

De nouvelles récoltes, plus abondantes, faites surtout dans la partie occidentale du Pays des Sokhret, mais aussi sur les gisements considérés anciennement comme gédinniens (Sokhrat Jaja, Sokhret es Sebaa, etc.), devaient permettre, grâce aux Trilobites plus nombreux et mieux conservés (⁴), de rectifier cette erreur et montrer que toutes ces séries essentiellement quartzitiques étaient, elles aussi, à rattacher à l'Ordovicien supérieur, principalement au Caradoc, la part du Llandeilo (dont les faciès ne sont plus caractéristiques) restant encore délicate à préciser en certains points (Sokhret es Sebaa, certains Sokhret au Sud du granite des Zaer, etc.).

Les Trilobites les plus typiques appartiennent aux Trinucleidæ, aux Phacopidæ et aux Homalonotidæ.

Parmi plusieurs fragments de Trinucleidæ récoltés dans des faciès variés, le seul déterminable, une tête appartenant au genre *Marrolithus* caractéristique du Llandeilo, récoltés dans des schistes, près du radier d'Oulget bou Khemis, vient confirmer l'attribution de ces derniers à l'Ordovicien moyen.

(³) W. Van Leckwijck, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2117; G. Colo, P. Morin et G. Suter, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2118.

(⁴) En cours d'étude par l'un de nous (P. H.).

Les Phacopiræ (sous-famille des Acastinæ) sont à rapporter aux genres *Phacopidina* et *Kloucekia* du Caradoc, et leur polymorphisme rappelle de très près celui du genre gothlandien *Acaste*, très voisin. Ils peuvent se classer comme suit :

1° *Phacopidina* Bancroft, dont la tête, pourvue de courtes pointes génales, montre des sillons glabellaires inclinés en avant et vers l'extérieur.

Sous-genre *Phacopidina* nov. (type : *Phacopidina harnagensis* Bancr., du Shropshire) à pygidium mucroné. Absent, semble-t-il, de la faune des Sokhret, au moins en ce qui concerne des formes voisines du type.

Sous-genre *Dreyfussina* nov. (type : *Dalmania exophtalma* Dreyfuss, de la Montagne Noire française). Une forme proche du type a été rencontrée dans des grès rouges du Sokhrat el Mekki; elle existe probablement ailleurs.

2° *Kloučekia* Delo, dont la tête, sans pointes génales, comporte des sillons glabellaires postérieurs peu ou pas inclinés vers l'avant.

Sous-genre *Kloučekia* nov. (type : *Dalmanites Phillipsi* Barrande, de Bohême), à pygidium ni mucroné, ni prolongé par une pointe. Représenté, en particulier, dans les quartzites clairs du prolongement vers le Nord du Sokhrat et Khaoud et dans des grès rouges du Sokhrat el Mekki.

Sous-genre *Sokhretia* nov. (type : *Dalmanites solitaria* Barrande, de Bohême) à pygidium prolongé par une longue épine. Cette forme, abondante, se rencontre à divers niveaux : schistes gris violâtres assez grossiers au Nord de Si Ahmed : quarztites de la Koudiat er Rih, du massif de la cote 805 (à l'Est de la Koudiat er Rih) et de l'anticlinal du Delaa. (Nord de Taksbit, Koudiat er Rbia.)

Les Homalonotidæ sont représentés par les genres *Calymenella*, *Brongniartella* et probablement *Eohomalonotus*, essentiellement caradociens.

On peut identifier des formes affines, sinon idcntiques à :

1° *Calymenella bayani* Trom et Lebesc., du Caradoc inférieur armoricain (quartzites de Taksbit et du versant Est du synclinal d'Et Tnine).

2° *Calymenella boisseli* Bergeron, du Caradoc de la Montagne Noire française (quartzites clairs du Massif du Jorf, du Sokhrat es Sebaa et de Taksbit).

3° *Calymenella media* Barr. du Caradoc de Bohême (forme très répandue, recueillie dans les quartzites près du chabet Touila, dans le Taksbit et dans les Sokhret Jaja et Khaoud, el Mekki, er Rouif).

4° *Brongniartella rudis* (Salter), du Caradoc britannique, dans les quartzites supérieurs du versant est du synclinal d'Et Tnine où, associée à une forme qui semble rappeler *Eohomalonotus vicaryi* (Salter) du Grès de May inférieur, elle pourrait se situer vers la limite du Llandeilo et du Caradoc; mais on l'observe aussi, au Nord de Si Ahmed, dans des schistes gris violacés où elle voisine avec *Kloučekia cf. solitaria* et *Calymenella cf. media*, d'âge caradocien.

Il résulte de ce qui précède qu'à l'Ordovicien supérieur le Pays des Sokhret

est à rattacher *directement* au vaste domaine faunique de l'Europe moyenne et méridionale, bien séparé, au moins par ses Trilobites, de celui de l'Europe septentrionale et de l'Amérique du Nord.

GÉOLOGIE. — *Découverte du Tithonique dans la zone ultradauphinoise au Nord du Pelvoux.* Note de M. **Reynold Barbier**, transmise par M. Léon Moret.

Dans la région des Aiguilles d'Arves, des calcaires ont été découverts qui représentent le Tithonique jusqu'ici inconnu au Nord du Pelvoux, tant dans la zone dauphinoise orientale que dans la zone ultradauphinoise.

Au Sud du Pelvoux, quelques affleurements du Tithonique sont connus (¹), soit dans la zone dauphinoise orientale (Puy de Manse et Chapeau de Napoléon, près de Gap, et Saint-Vincent-les-Forts sur l'Ubaye, qui appartiennent à la couverture normale du dôme de Remollon), soit dans les écailles ultradauphinoises (Soleil-Bœuf au Nord, près d'Orcières; la Batterie du Châtelard-Roche-Rousse, de part et d'autre de l'Ubaye non loin de son confluent avec la Durance).

Par contre, à l'Est et au Nord du Pelvoux, ce niveau était jusqu'ici complètement inconnu, tant dans la zone dauphinoise orientale (à l'Est des massifs cristallins externes) que dans la zone ultradauphinoise telle que je l'ai définie antérieurement (²). Dans la zone dauphinoise orientale, le terrain jurassique le plus récent connu jusqu'ici est le Dogger qui y forme de nombreuses bandes synclinales; dans la zone ultradauphinoise, c'est surtout le célèbre Oxfordien fossilifère découvert au Col Lombard, au Sud des Aiguilles d'Arves, par W. Kilian en 1892 (³), (⁴) et auquel sont venus s'ajouter, plus récemment, les gisements du vallon du Tabuc (⁵) et du Lac de l'Eychauda (⁶), près de Monêtier-les-Bains.

Les levers détaillés que nous poursuivons depuis plusieurs années dans la région des Aiguilles d'Arves nous ont amené, l'été dernier, à la découverte d'un niveau supplémentaire et plus récent dans le substratum jurassique du Flysch des Aiguilles d'Arves.

Du col Lombard au départ de la voie normale d'ascension dans le soubas-

---

(¹) M. Gignoux et L. Moret, *Description géologique du Bassin supérieur de la Durance* (*Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 1938).

(²) R. Barbier, *Les zones ultradauphinoise et subbriançonnaise entre l'Arc et l'Isère* (*Mém. Carte Géol. Fr.*, Paris, 1948).

(³) W. Kilian, *Ann. Univ. Grenoble*, 5, n° 2, 1893, p. 283.

(⁴) W. Kilian et J. Révil, *Mém. Carte Géol. Fr.*, 2, n° 2, 1912, p. 215.

(⁵) M. Gignoux et L. Moret, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 22, 1940, p. 46.

(⁶) P. Gidon, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 31, 1954, p. 41.

sement de l'Aiguille méridionale d'Arves, nous avons en effet relevé la coupe suivante :

1. Au col même : marnes schisteuses finement micacées, noires à patine grise, se délitant en plaquettes irrégulières et contenant des lits siliceux verdâtres ou brun-rouge, de grosses chailles à noyau de silex noir et de petits nodules siliceux noirs renfermant assez souvent des Ammonites. On peut encore y récolter les Ammonites déjà signalées par W. Kilian, dont la plus abondante est *Perisphinctes bernensis* de Loriol : il s'agit de l'Oxfordien.

2. Un peu plus haut, apparaissent dans les marnes des bancs plus réguliers, plus épais et plus calcaires; un nodule m'a fourni là un *Sowerbyceras tortisulcatum* d'Orb., également très bien conservé : Argovien ?

3. Au pied de la paroi de base de l'Aiguille, apparaissent, à demi-cachés ici par les éboulis, mais bien plus visibles au Nord où ils forment un petit pli : des calcaires sublithographiques noirs, à patine grise, en gros bancs alternant avec des dalles et plaquettes un peu plus marneuses. Ces couches m'ont fourni de nombreux *Aptychus* (*Punctaptychus* cf. *punctatus* Voltz) et une curieuse petite colonne vertébrale (Poisson ?). En lame mince, on y observe de grandes quantités de *Radiolaires* et quelques *Calpionelles*. La présence de ces deux sortes d'organismes ne permet pas de doute sur l'attribution de ces calcaires au *Tithonique* ([7]).

Ajoutons que, sur la charnière calcaire plus ou moins rabotée du pli, les conglomérats du Flysch des Aiguilles d'Arves sont directement transgressifs et que l'on retrouve, à leur base, des galets ou même des blocs des calcaires tithoniques sous-jacents. Du fait de cette transgression, les calcaires ont une épaisseur très variable, de quelques mètres au Sud à 20 ou 30 m au Nord.

Ces calcaires semblent disparaître rapidement vers le Nord, à partir du Col de Gros-Jean. Ils semblent au contraire se continuer au Sud-Ouest dans le soubassement des Aiguilles de la Saussaz; je les ai en tout cas retrouvés au point où l'arête schisteuse montant du Col de Martignare atteint le pied de l'Aiguille occidentale de la Saussaz.

Cette découverte ajoute donc un terme supplémentaire à la série reconnue jusqu'ici. Mais elle montre aussi l'étroite parenté entre la grande écaille ultradauphinoise du Nord du Pelvoux (avec sa série allant du Trias au Tithonique et surmontée par le Flysch des Aiguilles d'Arves transgressif) et les écailles ultradauphinoises du Sud de ce massif (se terminant par les grès d'Annot également transgressifs). Seules manquent encore dans la première les couches crétacées, connues dans les secondes.

([7]) L. Moret, *Congrès A.F.A.S.*, 49e *session*, Grenoble, 1925, p. 290.

GLACIOLOGIE. — *Sur les directions d'écoulement superficiel d'un tronçon de la Mer de Glace*. Note de M. **Roland Millecamps**, présentée par M. Georges Poivilliers.

L'auteur montre que, localement, les directions d'écoulement superficiel de la glace paraissent liées à la morphologie du lit.

J'ai décrit dans une Note précédente [1] la méthode et indiqué les conditions locales d'application de la Photogrammétrie terrestre à l'étude d'un tronçon de la Mer de Glace. La figure 1 situe ici le cadre de mes investigations; la figure 2 détaille la localisation de mes repères sur le tronçon de glacier choisi ainsi que la grandeur et la direction moyenne du déplacement de chacun d'eux.

On a superposé (*fig*. 3), les projections verticales (sur le plan horizontal des X et des Y) du trajet de chaque repère. Ceux-ci ont commencé leur voyage aux points D (à des dates quelque peu différentes) pour le terminer aux points A le 29 septembre 1954 à 16 h. Les points qui ont permis de construire les lignes brisées ainsi obtenues, représentent les positions successives du centre géométrique de chaque panneau pour les dates indiquées à côté.

Il ressort de la figure 3 que les trajets sont complexes, fort sinueux; pour un intervalle de temps considéré, les petits déplacements, correspondant à des petits mouvements bien localisés, s'effectuent suivant des directions plus ou moins différentes. En élargissant peu à peu les intervalles de temps, ces directions particulières varient et deviennent de plus en plus comparables pour tendre finalement vers celles que j'ai représentées sur la figure 2, directions d'ensemble fournies par les points D et A de chaque parcours.

Les lignes brisées obtenues successivement par cette méthode deviennent de plus en plus simples et analogues. A la limite, les sept segments AD (flèches de la figure 2) correspondent bien à un écoulement qui s'effectue dans un coude du glacier.

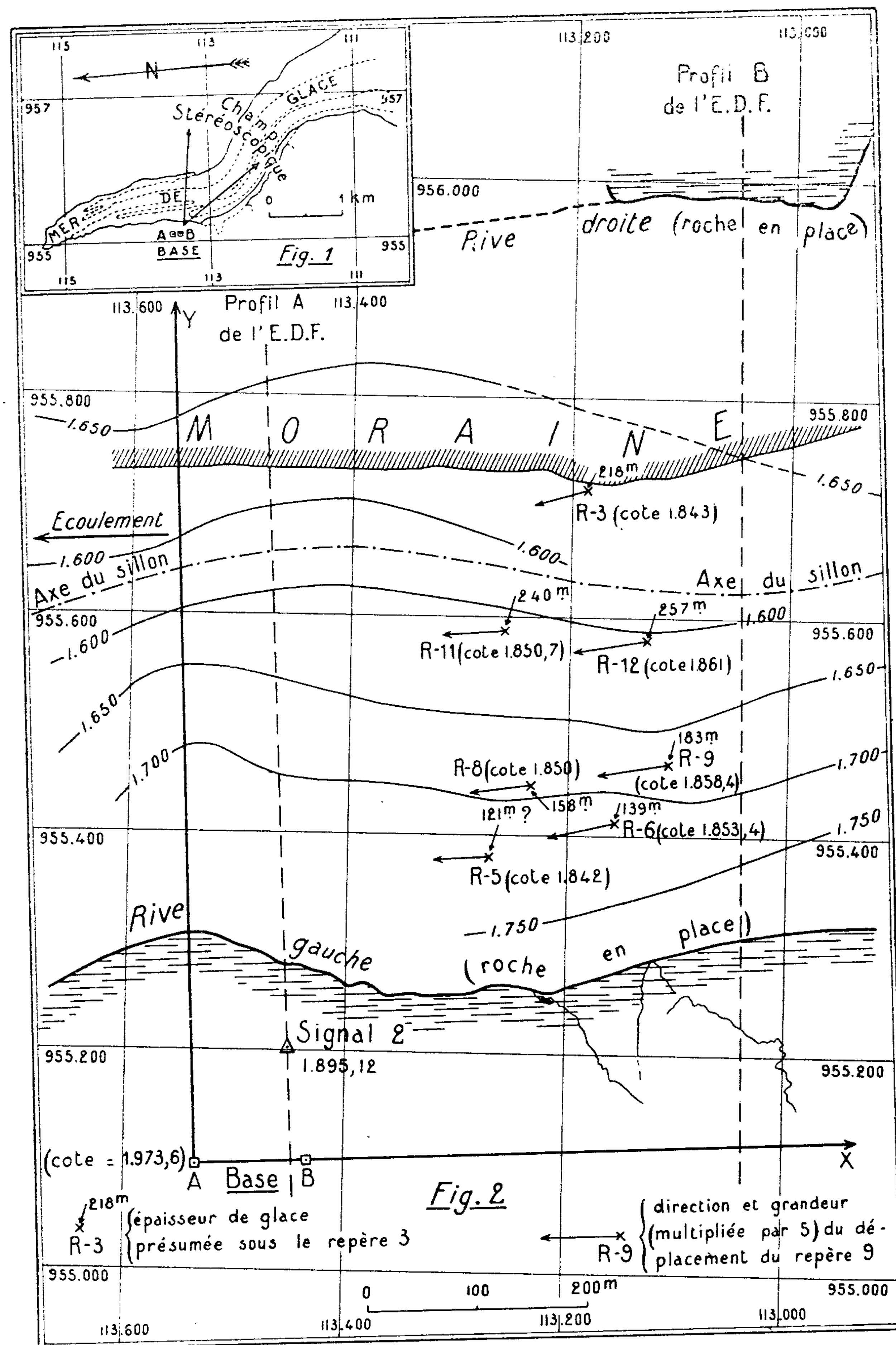
Le flux de glace qui arrive dans le secteur en direction du Nord-Ouest vient se heurter aux flancs gauches du lit : les courbes de niveau du bed-rock font apparaître sous ce secteur une sorte de cuvette allongée qui s'ouvre, au Nord, par un étranglement. Les sept directions générales AD, plus ou moins inclinées sur l'axe ABX défini par la base photogrammétrique, le sont d'autant moins qu'il s'agit de repères tels que R-5 ou R-11.

Sous R-5 les frottements doivent être plus grands, de par la proximité de la rive et de l'étranglement et la diminution de l'épaisseur de la glace : il y a alors « redressement » de l'écoulement. Par contre, il est logique de voir R-11

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 159.

qui est déjà sensiblement situé dans l'axe du goulet et sur une forte épaisseur de glace, continuer vers le Nord.

R-3 enfin, à l'Est de l'axe du sillon glaciaire, se dirige exactement sur l'étranglement. R-12, R-9, R-6, plus en retard, n'ont pas encore redressé leur direction.



La grandeur de chaque déplacement d'ensemble DA (longueur des flèches, *fig.* 2) donnée par le tableau ci-après, appuie les remarques précédentes.

R-12	12,90 m	R-6	11,40 m
R- 9	12,60	R-8	11,00
R-11	12,40	R-5	9,50
R- 3	11,70		

Les déplacements minima sont ceux des repères 5 et 8 situés sur les couches de glace qui semblent les plus « freinées ».

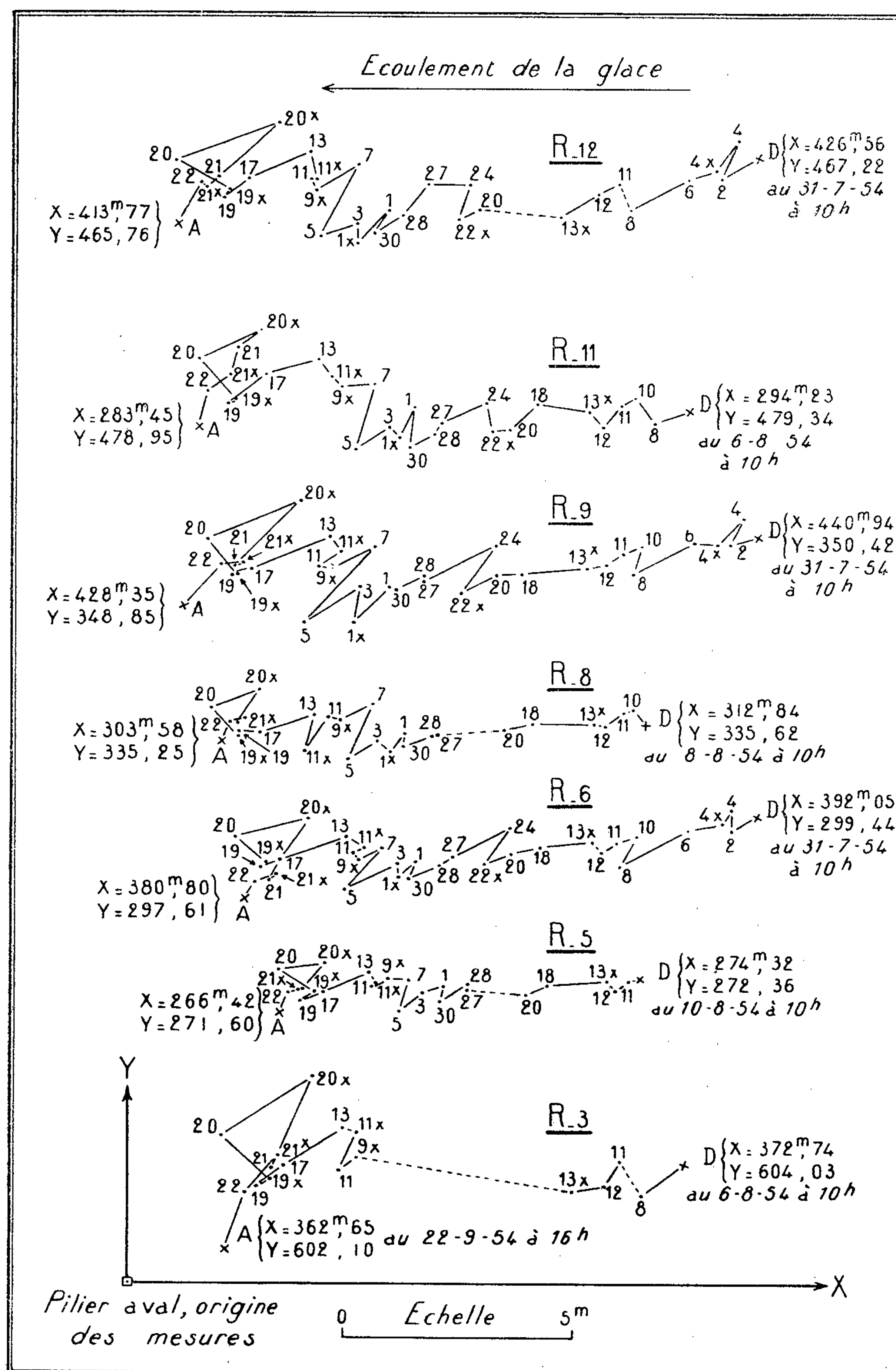


Fig. 3. — Projection verticale du trajet réel des repères.

R-12, R-11, R-3 sont au contraire sur les épaisseurs de glace les plus grandes : on peut alors penser qu'ils sont moins sensibles au frottement sur le

fond, avantagés par leur situation au milieu du glacier (zone de plus grande vitesse) : ils parcourront donc plus de chemin.

Le décalage de R-9, avant R-11 dans le tableau, peut s'expliquer par son accélération, supérieure à celle de R-11, et due à sa position plus rapprochée de la rive concave.

PALÉONTOLOGIE. — *Nouveaux résultats dans l'étude par diffraction des rayons* X *d'ossements fossiles.* Note de MM. **Guy Périnet** et **Roger Michaud**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nouveaux examens d'une centaine d'ossements tertiaires et quaternaires, avec une chambre focalisante.

Influence du traitement thermique. Modification du rapport *c/a*. Relation avec l'âge ou le milieu.

Comme suite à une étude antérieure [1], nous avons été amenés à appliquer la méthode bien connue de focalisation du faisceau X diffracté à l'examen des phosphates des os fossiles, de façon à obtenir des raies suffisamment nettes pour permettre la mesure précise (à la 3e décimale) de *c/a* sur les échantillons des ossements bruts de prélèvement. On n'est donc pas ainsi obligé de recourir comme souvent à un traitement thermique des ossements au-dessus de 800° pour faire grossir les cristallites, donc affiner les raies; ce traitement risque d'ailleurs de modifier les paramètres des phosphates comme on le montre plus loin.

Nous avons donc réalisé une chambre de diffraction focalisante, à film plan, la distance film-échantillon étant réglable de façon continue entre 80 et 300 mm, au moyen d'un jeu de coulisses et d'articulations conçues de façon que les conditions de focalisation (conservation de l'angle de Bragg considéré, maintien sur le cercle de focalisation des trois éléments : source de rayons X, échantillon, film) soient constamment satisfaites. On peut ainsi choisir le pouvoir de résolution (dispersion du spectre dans la région utile, 24 à 27°) en fonction de l'état structural de l'échantillon.

Nous avons déterminé avec précision, au moyen de cette chambre suivant la méthode de M. H. Brasseur [2] le rapport « *c/a* » des axes cristallographiques en mesurant les rapports de largeur de certains doublets. Les examens ont porté sur des ossements provenant principalement de Provence et d'Aquitaine.

Les spectres de ces ossements bruts sont suffisamment bien définis pour que l'on puisse évaluer leur « *c/a* ».

---

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 706.

(2) *Académie Royale de Belgique*, 5e série, 36, 1950.

Nous avons obtenu les résultats suivants [ils diffèrent sensiblement de ceux obtenus par Nigli et Overkweel ([3]) qui ont opéré sans focalisation].

1. La fluorapatite ne constitue nullement le terme limite vers lequel tend l'os en se fossilisant, car nous avons trouvé, pour des ossements tertiaires des « *c/a* » supérieurs à celui de la fluorapatite et se rapprochant de celui de la francolite.

Nous pouvons en conclure que la fossilisation est un phénomène complexe, mettant en jeu des réactions dans l'état solide, entre le phosphate de l'os et les minéraux du sol.

2. Quant au traitement thermique à 800°, les diagrammes montrent qu'il modifie nettement le « *c/a* » des dents et des os dans le sens suivant :

— Les os et la dentine se comportent de la même manière : le traitement thermique diminue systématiquement le « *c/a* »;

— Pour l'émail dentaire, c'est le phénomène inverse : le traitement thermique augmente le « *c/a* ».

3. Enfin, sur la centaine d'ossements ainsi étudiés nous avons constaté que tous les ossements tertiaires (os et dentine, à l'exception de l'émail) ont un *c/a* supérieur à 0,732, tandis que les ossements quaternaires ont un *c/a* inférieur à 0,732.

Il semble donc y avoir une relation entre le « *c/a* » des ossements fossiles et leur âge ou la nature du milieu de fossilisation.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *La conductibilité électrique de l'ionosphère et les perturbations du champ magnétique terrestre de fréquence musicale et plus basses*. Note (*) de M. **Gaston Grenet**, présentée par M. Pierre Lejay.

On connaît l'ionisation de la haute atmosphère grâce aux sondages ionosphériques. A partir de la valeur de l'ionisation on sait calculer la conductibilité électrique dans la direction du champ magnétique terrestre et perpendiculairement à ce champ. Mais on ignore comment on peut tenir compte des effets de polarisation qui peuvent aller jusqu'à annuler l'action du champ magnétique sur la conductibilité.

Supposons que l'ionosphère se comporte comme un conducteur limité par un plan de conductibilité C et de perméabilité 1, on sait qu'un courant ou un champ alternatif parallèle au plan limitant le conducteur ont leur amplitude divisée par *e* lorsqu'on s'enfonce d'une quantité $\mathbf{a} = 1/\sqrt{2\pi C\omega}$ dans le conducteur

([3]) *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, 56, 1953, séries B.

(*) Séance du 9 janvier 1956.

Adoptons pour les différentes couches de l'ionosphère les caractéristiques suivantes ([1]) :

Fréquence de collision des électrons :

Couche E, 2.10^5 ; couche F_1, $1,6.10^4$; couche F_2, $1,6.10^3$.

Nombre d'électrons par centimètre cube au niveau d'ionisation maximum :

E à midi, $1,5.10^5$; à minuit, 1.10^4 ;

F_1 à midi, $2,5.10^5$; à minuit, 0 ;

F_2 à midi, $1,5.10^6$; à minuit, $2,5.10^5$.

Demi-épaisseur en centimètres :

$$E = 22.10^5, \qquad F_1 = 60.10^5, \qquad F_2 = 140.10^5.$$

Comme il s'agit de trouver des ordres de grandeur je supposerai qu'une perturbation est absorbée si l'épaisseur **a**, calculée à partir de la valeur maximum de l'ionisation, est égale ou inférieure à la demi-épaisseur de la couche.

La période critique ainsi définie est $T = 2\pi/\omega = 4\pi^2 cb^2$, b étant la demi-épaisseur de la couche considérée. Avec les données ci-dessus on arrive aux résultats suivants :

Couche E à midi	$C_{\parallel} = 21 .10^{-13}$	$T = 40$ s
	$C_{\perp} = 4,4.10^{-16}$	0,085 s
» E à minuit	$C_{\parallel} = 2,4.20^{-15}$	0,267 s
	$C_{\perp} = 2,9.10^{-17}$	0,0055 s
» F_1 à midi	$C_{\parallel} = 4,6.20^{-12}$	6,500 s
	$C_{\perp} = 2,2.20^{-15}$	3,8 s
» F_2 à midi	$C_{\parallel} = 2,7.20^{-10}$	$2,07.10^6$ s
	$C_{\perp} = 2,7.20^{-14}$	207 s
» F_2 à minuit	$C_{\parallel} = 4,5.20^{-11}$	$0,35.10^6$ s
	$C_{\perp} = 4,5.20^{-15}$	35 s

Les conductibilités sont données en u. é. m. C. G. S.

Ces résultats signifient que les fréquences supérieures aux valeurs indiquées ci-dessus ne peuvent traverser l'ionosphère dans la mesure où elle se comporte comme un conducteur, c'est-à-dire tant que la fréquence considérée est faible par rapport à la fréquence de collision.

On voit donc que, comme l'a fait remarquer Rivault ([2]), il est difficile de rechercher une origine exra-terrestre aux perturbations du champ magnétique de fréquence musicale.

Les fréquences critiques correspondant à la conductibilité transversale des couches F_1 et F_2 sont du même ordre de grandeur que les variations rapides du

---

([1]) Les fréquences de collision sont celles indiquées par MITRA, *The upper atmosphere*, 2e ed., 1952, tableau III, p. 380. Les ionisations et demi-épaisseur des couches sont celles indiquées dans le même ouvrage pages 290-291, tableau IV.

([2]) *Onde électrique*, mars 1955, p. 167.

champ magnétique terrestre. Il n'est donc pas impossible que ces perturbations soient dues à des causes lointaines. Dans ce cas l'anisotropie électrique de l'ionosphère doit amener une polarisation elliptique des perturbations effectivement signalée par Y. Kato (3) et observée par J. L. Bureau sur les enregistrements de Tamanrasset. Toutefois cette anisotropie peut aussi produire une polarisation elliptique de perturbations ayant leur cause entre la couche anisotrope et l'observateur.

Enfin si la conductibilité à retenir est celle calculée dans la direction du champ magnétique terrestre on voit que le rôle de l'ionosphère doit être considérable même pour les variations lentes du champ magnétique terrestre puisque la période critique atteint $3,5 \cdot 10^5$ secondes, soit près de 100 h.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la théorie des courants marins induits par le vent.* Note (*) de M. **Bernard Saint-Guily**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans l'étude des courants océaniques induits par le vent ou courants de « dérive », on doit en général tenir compte des effets de la turbulence et de l'accélération de Coriolis. Le frottement interne dû à la turbulence est décrit à l'aide d'une expression linéaire du tenseur des tensions figurant dans les équations de Reynolds; celui-ci fait intervenir deux coefficients caractéristiques, l'un vertical k, l'autre horizontal l, qui sont supposés constants (1).

On obtient ainsi dans le domaine des hypothèses habituelles (fluide incompressible, densité constante égale à l'unité, vitesses faibles, mouvement permanent et profondeur faible) les équations linéarisées suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} l\Delta u + k\dfrac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \lambda v - g\dfrac{\partial \zeta}{\partial x} = 0; & (\lambda = 2\omega\cos\theta); \\ l\Delta v + k\dfrac{\partial^2 v}{\partial z^2} - \lambda u - \mu w - g\dfrac{\partial \zeta}{\partial y} = 0; & (\mu = 2\omega\sin\theta); \end{cases}$$

$$(2)\quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0;$$

où x, y, z désignent des axes rectangulaires orientés Sud-Est Nadir; u, v, w les composantes de la vitesse, ζ la dénivellation de la surface libre, Δ le laplacien $(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2)$, g l'accélération de la pesanteur, ω la vitesse angulaire de la rotation de la terre et θ la colatitude.

(3) *Science report of the Tohoku University*, 6, n° 3, juin 1955.

(*) Séance du 9 janvier 1956.

(1) B. Saint-Guily, *Bulletin d'information du C. O. E. C.*, 7/7, 1955, p. 295.

L'équation de continuité (2) permet de poser

$$(3)\quad \begin{cases} u = \dfrac{\partial\chi}{\partial y} - \dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial z}; \\ v = -\dfrac{\partial\chi}{\partial x} - \dfrac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial z}; \\ w = \Delta\psi. \end{cases}$$

A la surface libre, la condition de continuité de la force tangentielle s'écrit, si τ_x, τ_y désignent les composantes de la force d'entraînement du vent :

$$(4)\quad k\frac{\partial u}{\partial z}\Big|_{z=0} = -\tau_x; \qquad k\frac{\partial v}{\partial z}\Big|_{z=0} = -\tau_y.$$

Si la mer étudiée est relativement peu étendue, on peut considérer λ comme constant; et si elle ne coupe pas l'équateur il est permis de négliger le terme μw. Dans ces conditions le système (1), (2) en u, v, w est équivalent au système suivant en χ, ψ :

$$(5)\quad \begin{cases} l\Delta\Delta\chi + k\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\Delta\chi - \lambda\dfrac{\partial}{\partial z}\Delta\psi = 0; \\ l\Delta\Delta\dfrac{\partial\psi}{\partial z} + k\dfrac{\partial^3}{\partial z^3}\Delta\psi + \lambda\Delta\chi + g\Delta\zeta = 0. \end{cases}$$

Lorsqu'il n'y a pas de force de Coriolis ($\lambda = 0$) les relations (5) et les conditions (4) montrent qu'il existe deux classes particulières de solutions :

1. Les solutions A ou rotationnelles définies par

$$(6)\quad \frac{\partial\tau_x}{\partial x} + \frac{\partial\tau_y}{\partial y} = 0;$$

pour lesquelles ψ est une constante; la circulation est purement horizontale ($w = 0$) et il n'y a pas de dénivellation ($\zeta = \text{const.}$).

2. Les solutions B ou divergences définies par

$$(7)\quad \frac{\partial\tau_y}{\partial x} - \frac{\partial\tau_x}{\partial y} = 0;$$

pour lesquelles χ est une constante. La circulation est purement verticale et il existe une dénivellation ($\zeta \neq \text{const.}$).

Lorsqu'il y a une force de Coriolis ($\lambda \neq 0$) les relations (5) montrent que les solutions A ou B ne sont plus possibles ; il y a à la fois circulation horizontale et verticale ($w \neq 0$) quelle que soit la forme de la force d'entraînement du vent.

L'étude théorique de modèles simples (mers rectangulaires et circulaires) met en évidence deux paramètres sans dimensions r, s qui caractérisent le mouvement, soit

$$(8)\quad r = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{l}{\lambda}};$$

$$(9)\quad s = h\left|\upsilon + \frac{i}{\upsilon}\right|\sqrt{\frac{\lambda}{2k}}; \qquad \upsilon = \sqrt{r^2 + \sqrt{1 + r^4}};$$

où h désigne la profondeur et a une longueur de l'ordre des dimensions latérales de l'océan considéré.

Le paramètre r indique l'importance relative de la force de Coriolis et du frottement latéral; le paramètre s celle du frottement vertical et de la profondeur.

Si $r \gg 1$ la force de Coriolis est négligeable,

$$s \to \frac{h}{a}\sqrt{\frac{l}{k}};$$

Si $r \ll 1$ le frottement latéral est négligeable,

$$s \to h\sqrt{\frac{\lambda}{k}};$$

CYTO-HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence d'une différenciation précoce sur l'évolution du système conducteur de* Drosera rotundifolia *L. lors de la germination. Avortement de la racine.* Note de Mme **Anna Favard**, présentée par M. Raoul Combes.

Chez *Drosera*, dans la région du collet, *les éléments les plus méristématiques du procambium*, ceux du protophloème et du protoxylème et parfois ceux de *tout le phloème*, avortent au cours de la germination, lors d'une différenciation précoce. L'extrême réduction du phloème va de pair avec l'arrêt de croissance de la racine, bien que la circulation de l'eau soit quand même assurée par le xylème.

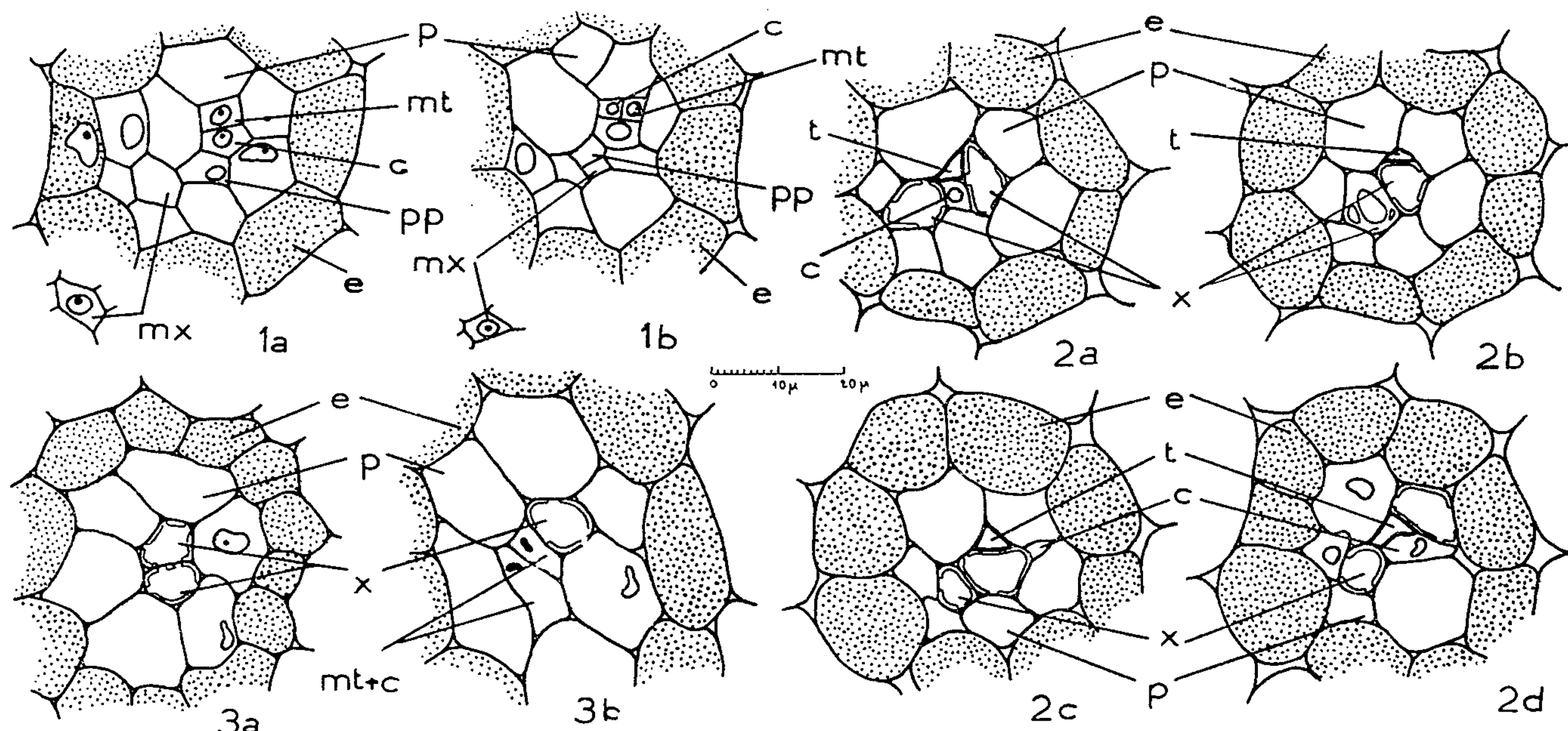
A la germination, l'embryon encore très rudimentaire de *D. rotundifolia* est caractérisé par une tendance précoce à la différenciation. Dans une Note précédente [1], nous avons vu qu'elle se traduit, après formation des deux méristèmes apicaux, par l'individualisation d'une zone peu méristématique dans la future région du collet où débute le procambium. Cette différenciation est le prélude à l'avortement de la petite racine séminale, qui présente souvent un renflement caractéristique au collet, due à une croissance exagérée en largeur des cellules.

En effet, à mesure que, depuis le collet, le procambium gagne le haut de l'hypocotyle d'une part, et s'approche du méristème radiculaire d'autre part, trois zones à croissance différente se précisent dans le procambium de la plantule : 1° une zone foliaire, à croissance assez rapide; 2° une zone radiculaire, à croissance lente, avec un procambium plus vacuolisé; 3° une zone du collet, à croissance très lente, à procambium très réduit et peu méristématique.

Dans cette zone du collet, les cellules qui donneront du phloème se

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 338.

réduisent à deux en section : elles sont initiées par la dernière division de la cellule procambiale la plus méristématique. *Cette dualité persiste inéluctablement.* Même là où la différenciation est si poussée qu'elle confine à une dégénérescence, les deux cellules-sœurs se parenchymatisent simultanément (plastes) et meurent rapidement (*fig.* 3). Quand la différenciation



Drosera rotundifolia.

Fig. 1. — Stade des cotylédons ouverts. Coupes transversales au niveau du collet. 1 *a*. Différenciation précoce des deux cellules-sœurs du phloème, les cellules normales (en 1 *b*) seraient plus étroites.

Fig. 2. — Stade à deux feuilles développées. Quatre sections du même échantillon au voisinage du collet, montrant une cellule-compagne normale (dans la racine, 2 *a*), et une cellule-compagne différenciée anormalement (dans le collet, 2 *d*) mais plus courte que la cellule criblée, d'où sa disparition dans les sections 2 *b* et 2 *c*. Accolement des éléments du phloème et du xylème.

Fig. 3. — Cas où le phloème avorte dans la racine (3 *a*) et au-dessus du collet (3 *b*) où subsistent encore deux cellules libériennes abortives. *m*, cellule-mère; *c*, cellule-compagne; *t*, cellule criblée; *x*, xylème; *pp*, procambium parenchymateux; *p*, péricycle; *e*, endoderme. Navachine.

est moins accentuée, la cellule-mère de la cellule criblée achève sa différenciation physiologique. La cellule-compagne, à cytoplasme moins dense et à vacuoles plus grandes que dans le liber normal (*fig.* 1), se parenchymatise assez rapidement mais toutefois seulement après la mort de la cellule criblée (*fig.* 2). Si par endroit, la cellule-compagne, devenue très tôt parenchymateuse, semble même manquer, l'évolution des deux cellules-sœurs alors qu'elles avaient toutes deux des noyaux, prouve que cette apparence est due : 1° aux déformations de la cellule criblée; 2° au fait que la cellule-compagne est plus courte que la cellule criblée (*fig.* 2).

La différenciation des cellules qui produisent du xylème est moins influencée par l'état méristématique du procambium. Toutes les cellules procambiales autres que celles du phloème, quand elles ne sont pas complètement parenchymatisées, évoluent en xylème. Elles peuvent parfois se trouver dans le péricycle (*fig.* 2).

L'extrême réduction des divisions cellulaires, due à la différenciation précoce du procambrium, atteint donc surtout *le phloème qui peut même disparaître*, notamment au-dessus du collet, alors que le xylème se forme quand même (*fig.* 3).

Quand la différenciation est achevée la racine possède soit uniquement du xylème (*fig.* 3), soit un véritable faisceau cribro-vasculaire, comparable à celui d'une tige, mais où les éléments striés et ponctués du xylème sont souvent *accolés* aux éléments peu évolués du phloème (*fig.* 2). *Le manque de parenchyme réservé entre les deux cordons annule toute possibilité d'épaississement ultérieur du collet.* La petite racine séminale avorte par ralentissement puis arrêt de croissance.

Cette dégénérescence par différenciation prématurée de tout le procambium de sa base, tandis que la jeune plante continue de croître par son apex, caractérise sans doute le développement de *Drosera.*

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE VÉGÉTALE. — *Sur quelques caractères tératologiques obtenus expérimentalement chez la fleur de* Saponaria officinalis *L.* Note de M[lle] **Monique Astié**, présentée par M. Robert Courrier.

Étude parallèle de fleurs simples, de fleurs doubles de variétés horticoles et de fleurs anormales obtenues expérimentalement par traitement de plantes à fleurs simples par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique; production de gamopétalie, de monadelphie et de pléiocarpie.

Dans les fleurs de *Saponaria officinalis var. flore pleno*, nous avons observé les principales anomalies décrites par les tératologistes et nous les avons groupées, selon la classification de Ch. Fermond ([1]), en employant la terminologie de cet auteur, en fleurs doublées par la corolle et l'androcée et en fleurs anthodées qui présentent les anomalies précédentes et renferment aussi des fleurs surnuméraires à l'intérieur de la fleur principale. Les fleurs anthodées [fleurs pleines de D. A. Godron ([2])], étaient de deux sortes : les unes renfermaient des surfleurs et les autres des proliférations axillaires, c'est-à-dire des fleurs rudimentaires disposées à l'aisselle des pétales; ces fleurs axillaires sont particulièrement intéressantes du point de vue biologique, mais nous laissons de côté ici leur description qui fera l'objet d'un travail spécial.

Nous avons observé des anomalies dans tous les verticilles : pétales soudés, pétales échancrés (*fig.* 7 et 8), staminodes, carpelles ouverts, carpelles surnuméraires.

([1]) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 19, 1872, p. 61-70.

([2]) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 24, 1877, p. 192; *Mém. Acad. Stanislas*, Nancy, 10, 1877, p. 274-342.

Chez les plantes à fleurs simples, l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique provoque l'apparition de pièces florales comparables à celles des fleurs pleines des variétés horticoles ainsi que d'autres anomalies.

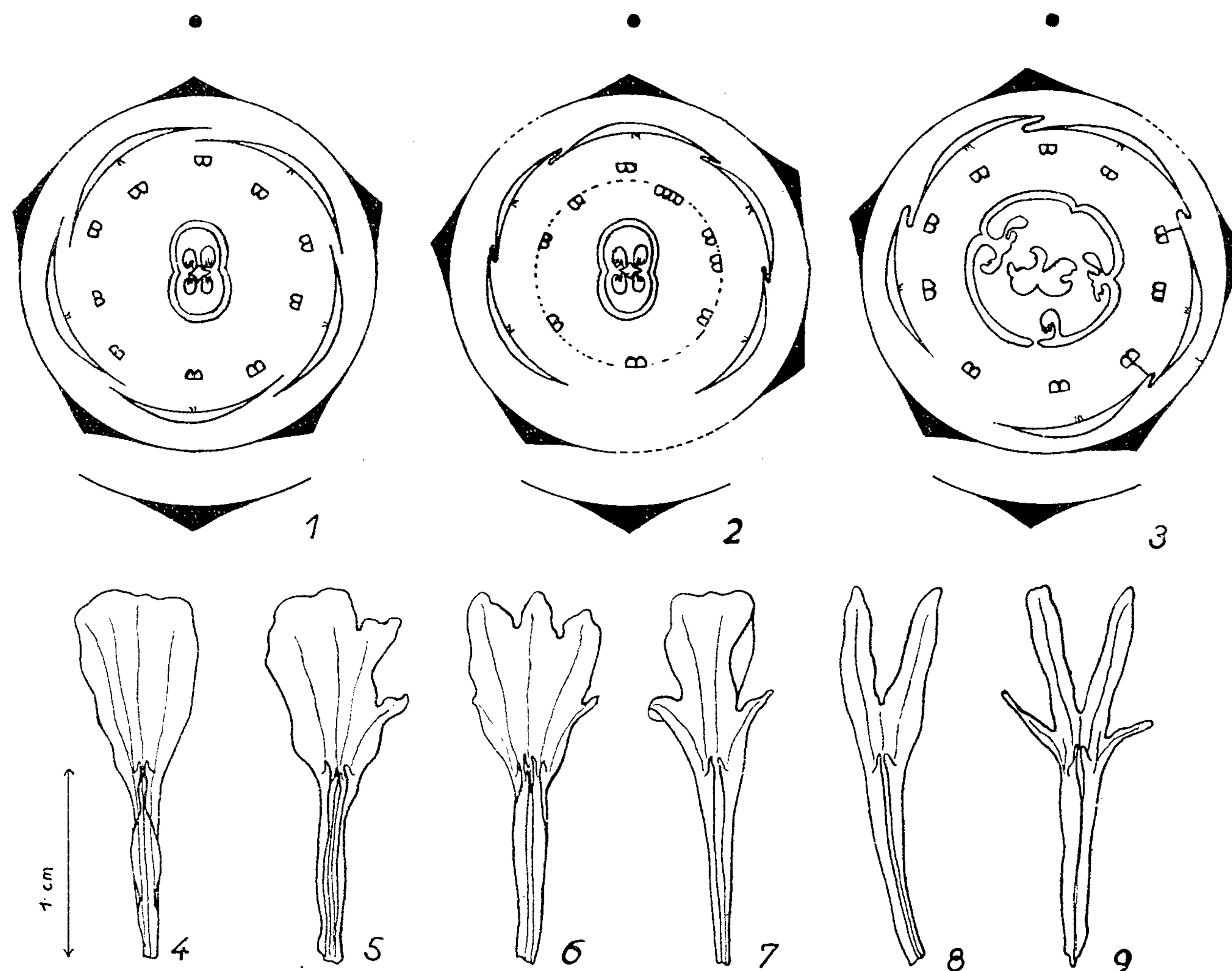


Fig. 1 à 8. — *Saponaria officinalis* L.
Fig. 9. — *Lychnis Flos-cuculi* L.

1, fleur normale; 2, 3, fleurs simples traitées par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique montrant la monadelphie et la pléiocarpie; 4 à 8, pétales; 4, fleur normale; 5, 6, fleurs traitées par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique montrant les échancrures et les quatre languettes ligulaires; 7, 8, fleurs pleines; 9, pétale de *Lychnis Flos-cuculi.*

1. *Calice.* — Les sépales tendaient à s'isoler entre eux (*fig.* 2 et 3) et leur apex devenait stigmatoïde, ce qui les rapprochait des carpelles.

2. *Corolle.* — La corolle tendait à devenir gamopétale (*fig.* 2 et 3), les pétales étaient nettement échancrés et divisés en 2 à 4 lobes cependant que le nombre des languettes ligulaires était augmenté (jusqu'à 4) (*fig.* 5 et 6). Or, on sait, d'une part, que les pétales sont bilobés chez *Stellaria*, bi ou quadrilobés chez *Melandrium album*, quadrilobés chez *Lychnis fulgens* et *Lychnis Flos-cuculi* (*fig.* 9) et, d'autre part, que les pétales de *Melandrium* ont plusieurs languettes ligulaires. On voit que le traitement par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique fait apparaître, chez la Saponaire à fleurs simples, des caractères existant normalement dans d'autres genres

de la même famille; ainsi, des caractères qui existent évidemment à l'état latent sont révélés par une action chimique.

3. *Androcée.* — Les étamines étaient plus résistantes à l'action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique que les autres pièces florales, l'androcée étant normal dans 40 % des cas étudiés. Dans les autres cas, les anomalies pouvaient être de différents types.

a. Les étamines du verticille externe étaient remplacées par des staminodes, des scyphies ou des pétales reconnaissables par leurs languettes ligulaires; les étamines du verticille interne n'étaient jamais modifiées.

b. Les étamines des deux verticilles se soudaient par leurs filets et leurs anthères de façon variable; un cas extrême était représenté par neuf étamines des deux verticilles soudées en un tube, la dixième étant entièrement libre (*fig.* 2).

c. Dans les corolles incomplètement gamopétales, les étamines du verticille externe étaient plus ou moins adnées au tube de la corolle (*fig.* 3); dans les corolles gamopétales, elles avortaient le plus souvent. Un tel avortement du cycle externe d'étamines est fréquent chez certaines Caryophyllacées telles *Dianthus barbatus* L. et surtout dans les genres de la tribu des Alsinées : *Cerastium viscosum* L., *Arenaria tetraquetra* L., *Honkeneja peploïdes* Ehr..

4. *Gynécée.* — L'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique empêchait généralement la soudure des carpelles, provoquait leur ouverture et déterminait l'apparition de carpelles surnuméraires (*fig.* 3). Il faut remarquer que la dicarpie normale des Saponaires est en harmonie avec la disposition foliaire de l'axe végétatif et en discordance avec celle des pièces périanthaires et des étamines; dans la plante traitée, comme d'ailleurs dans les fleurs pleines, il semble que le gynécée tende, lui aussi, à retrouver le type 5. L'isolement des carpelles et leur ouverture, ainsi que la présence de carpelles surnuméraires inclus dans l'ovaire de la fleur traitée, sont une manifestation d'une végétativisation locale de la fleur qui s'exprime par une continuation de l'activité de l'apex floral.

En résumé, par l'action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique, nous avons provoqué dans la fleur de Saponaire normale l'apparition de phénocopies de certains caractères fixes observables soit dans la variété horticole à fleurs pleines, soit dans d'autres plantes de la même famille ou de familles très différentes : soudure et échancrure des pétales, staminodes, androcée monadelphe, carpelles ouverts, carpelles surnuméraires. Nous rapprochons ces résultats de ceux obtenus par P. Gavaudan et G. Debraux sur *Lilium candidum* L. [2]; ils témoignent à la fois de la plasticité de la

---

([2]) *Congrès A. F. A. S.*, Poitiers, 1954 (à l'impression); *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 236.

constitution florale et de ses relations étroites avec celle de l'appareil végétatif.

MYCOLOGIE. — *Une nouvelle espèce de Rouille de l'Orge en Iran.* Note (*) de M. **Georges Viennot-Bourgin**, présentée par M. Roger Heim.

Depuis les recherches expérimentales de J. Eriksson tendant à la séparation des diverses espèces de Rouilles se développant en parasites des Graminées, une fragmentation importante s'est accomplie à l'intérieur de l'espèce globale *Puccinia rubigovera* (DC.) Wint. On distingue aujourd'hui la « rouille jaune » ou *P. glumarum* (Schm.) Erikss. et Henn. et l'ensemble des « rouilles brunes » vivant soit sur les Céréales, soit sur un grand nombre de Graminées sauvages ou de prairie.

La distinction spécifique des diverses « rouilles brunes » se réalise non seulement par des caractères morphologiques certains, quoique délicats à apprécier, mais aussi, très souvent, par une spécialisation parasitaire qui est d'autant plus valable qu'un hôte écidien particulier a pu être défini dans de nombreux cas.

Puccinia hordei Otth, dont les écidies apparaissent sur une Liliacée du genre *Ornithogalum*, constitue la « rouille brune » de l'Orge cultivée. Cette rouille a été longtemps désignée sous le nom de *P. anomala* Rostr. ou de *P. simplex* (Koern.) Erikss. et Henn., ou encore « rouille naine », en raison de la proportion importante (de l'ordre de 40 à 99 %) de téleutospores monoloculaires ou mésospores qui, dans un sore, accompagnent les téleutospores normalement biloculaires du *Puccinia*. Ces mésospores, longuement ovoïdes ou cunéiformes, à paroi épaisse à leur sommet (3-6 μ), mesurent : $27\text{-}45 \times 15\text{-}25$ μ (moyennes : $34 \times 20{,}5$).

La présence de mésospores nombreuses ne définit pas seulement *Puccinia hordei*, mais a été également perçue pour certaines « rouilles brunes », des Orges sauvages. C'est le cas de *P. hordei murini* Buchw. développé sur *Hordeum leporinum* et *H. murinum* (proportion de mésospores : 10 à 40 %) et dont le support écidien est encore inconnu à ce jour.

Ces *Puccinia* mésosporés des Orges cultivées ou sauvages se caractérisent en outre par des urédosores qui sont roux, épars, disposés sans ordre sur les deux faces de la feuille, et par des téleutosores se développant en îlots tabulaires, noirs ou brun-roux très foncé, constamment revêtus par l'épiderme, ne dépassant pas 0,6-1 mm, mais pouvant, par confluence ou juxtaposition, former des amas irréguliers ou en série orbiculaire. Chaque sore est limité dans son diamètre par la faible étendue du parenchyme

(*) Séance du 9 janvier 1956.

assimilateur, lui-même comprimé par les piliers de sclérenchyme de soutien du mésophylle. De plus, chaque sore est compartimenté, ou tout au moins enserré, par un système paraphysaire dense. Dans de telles espèces, le sore à téleutospores est indéhiscent.

De ces *Puccinia* des Orges cultivées et sauvages doivent être distingués plusieurs *Uromyces* connus en Amérique du Nord ainsi qu'en Méditerranée centrale et orientale. Tous ces *Uromyces* présentent, au stade urédospore, une disposition très comparable à celle décrite pour *Puccinia hordei*. Par contre, les sores à téleutospores, largement dispersés, lenticulaires ou bombés, 0,2-0,6 mm, deviennent rapidement déhiscents par suite de la fissuration ou de l'éclatement de la lame épidermique, et de plus, ne sont pas limités par des îlots de paraphyses.

De tels *Uromyces* ont d'abord été décrits en Amérique du Nord, sur *Hordeum caput-medusæ* et *H. secalinum* en même temps que sur *Festuca*, *Agrostis* et *Deschampsia*. Tels sont *U. hordeinus* Arth., *U. Jacksonii* Arth. et Fromme, *U. mysticus* Arth. C'est en 1939 que, dans le golfe de Saint-Tropez, sur *Hordeum maritimum*, est trouvé *U. hordeastri* Guyot.

L'étude récente de nombreux matériaux cryptogamiques en provenance des régions les plus diverses d'Iran montre que :

1° Dans ce pays existe un *Uromyces*, particulier à l'Orge cultivée, que nous désignerons *U. iranensis sp. nov.* Cet *Uromyces* produit des urédosores peu nombreux, tandis que se forment en abondance les téleutosores punctiformes et fissurés, disposés sur une macule jaunâtre ou verdâtre. De ces sores s'échappent la masse sporifère très pulvérulente, brun-chocolat (ce qui distingue à première vue cette espèce de *U. hordeastri* et des trois espèces américaines). Les téleutospores de cet *Uromyces*, globuleuses ou anguleuses, à paroi fauve, uniformément épaisse de 1,5-2 μ, mesurent : 17-26,5 $\times$ 12,5-23 μ (moyennes : 21 $\times$ 17).

2° En dehors de cet *Uromyces*, nous n'avons pas constaté avec certitude l'existence de *Puccinia hordei* sur les Orges d'Iran. Par contre, nous avons reconnu *P. glumarum* et *P. graminis* Pers. sur cette Céréale.

3° Les mentions antérieures de la présence de *Puccinia hordei* (ou de *P. simplex*) en Iran résultent, dans de nombreux cas, de la confusion faite entre un *Puccinia* et un *Uromyces*, par suite de l'importance de l'élément mésosporé dans les sores du *Puccinia*, mais sans tenir compte de la conformation respective des sores, de leur compacité, ou au contraire de leur pulvérulence, de la présence ou de l'absence d'éléments paraphysaires.

La connaissance d'une Urédinée nouvelle parasite de l'Orge cultivée dans le bassin méditerranéen oriental présente un intérêt certain du point de vue systématique et biologique. L'existence de cette rouille s'ajoute à celle d'une autre espèce spéciale aux Blés durs : *Puccinia tritici-duri* Vienn.-Bourg. en Iran, Palestine et Chypre. La présence de ces espèces

particulières, dont la biologie est encore inconnue, risque d'influencer le comportement des variétés de Céréales d'importation étrangère actuellement expérimentées et préconisées dans ces pays en vue de l'amélioration de la production en paille et en grain, jusqu'alors largement déficitaire (1).

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur le développement des racines dentaires.* Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'ivoire des racines des dents est élaboré par la couche des *odontoblastes*, différenciée à la surface de la pulpe radiculaire.

Les tissus calcifiés de la *couronne* des dents, émail et ivoire, chez les Mammifères et l'Homme, sont élaborés par des assises de cellules, aujourd'hui bien connues : l'assise des adamantoblastes et celle des odontoblastes, elles-mêmes parties essentielles de l'organe adamantin, d'une part, et de la papille dentaire, d'autre part. La couronne une fois constituée, l'organe adamantin s'efface et la papille devient la pulpe dentaire.

De quelle manière se forment, alors, les *racines* et comment expliquer que, dans certains groupes de Mammifères, les Rongeurs et les Ruminants, par exemple, les racines dentaires continuent à croître durant une partie de la vie ou même durant toute la vie de l'Animal ?

Les recherches que j'ai poursuivies au Laboratoire de la Clinique chirurgicale de l'Hôpital des Enfants Malades, grâce à M. le Professeur Fèvre, me permettent de résoudre ce problème.

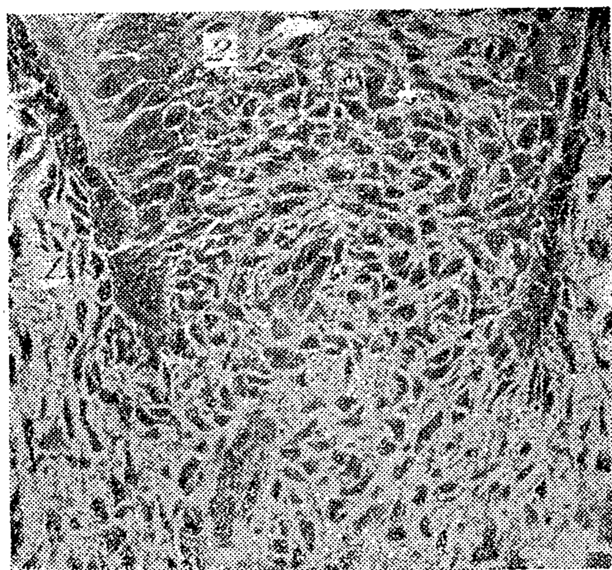
Des coupes minces antéro-postérieures des mâchoires d'un Lapin (*Oryctolagus cuniculus* L.) nouveau-né montrent que les molaires les plus antérieures, encore intra-alvéolaires, mais déjà presque en entier calcifiées, sont à croissance prolongée et l'on observe :

1° *Vers l'apex*, non encore calcifié, les parois des racines dessinées, à

(1) La description de *Uromyces iranensis sp. nov.* est la suivante : Sores à urédospores punctiformes ou ovoïdes, bombés, 0,2-0,6 mm de diamètre, amphigènes, épars, rapidement déhiscents, très pulvérulents, brun-roux. Sores à téleutospores de même forme et de même nature, châtain foncé, dépourvus de paraphyses. Urédospores globuleuses ou ellipsoïdes, à paroi hyaline, lâchement aiguillonnée, épaisse de 2 μ ; percée de 4-5 pores germinatifs épars : 17-30 × 15 μ (m. : 23,8 × 19,5). Téleutospores de deux formes, les unes globuleuses, piriformes ou ovoïdes, à sommet largement hémisphérique, les autres anguleuses, pourvues de plissements plus ou moins anastomosés ; paroi roux-vif, finement granuleuse par le sec, régulièrement épaisse de 1,5-2 μ. Pédicelle hyalin, caduc ; 17,5-26,5 × 12,5-23 μ (m. : 21,1 × 17). Pore germinatif indistinct.

Hab. Feuilles et gaines de *Hordeum sativum*, spécimen-type provenant du district de Khorassan ; Iran. 5-VII-1952. Espèce également répandue dans le district de Ahoudacht.

l'extérieur de la pulpe, par une assise de cellules différenciées, des odontoblastes, en tout semblables aux odontoblastes de la couronne en formation et recouverts de cellules conjonctives, allongées dans le sens des racines (*fig.* 1).



Coupe mince antéro-postérieure de l'extrémité d'une racine de molaire définitive supérieure d'un Lapin (*Oryctolagus cuniculus* L.) nouveau-né, du Centre d'Élevage du Parc Zoologique de Vincennes. Du côté gauche de la figure, la section montre nettement les premiers stades (1, 2) du développement de la paroi. 500 fois grandeur naturelle.

2° En outre, à un *stade ultérieur* (un peu plus éloigné de l'*apex*), la présence de « prédentine » qui, élaborée par les odontoblastes, sur leur face externe, se transforme, progressivement, en dentine minéralisée ou « ivoire » (*fig.* 2) et sépare, de plus en plus, les odontoblastes de leurs cellules de recouvrement.

3° Au *stade terminal* (plus loin encore de l'*apex*), quand la dentine a atteint son épaisseur complète, l'effacement des odontoblastes et des cellules de recouvrement.

Ici, il n'y a pas de cément au niveau des racines.

Conclusions. — Au cours du développement, lorsque la couronne est, en majeure partie, constituée, il est certain que la pulpe dentaire continue à croître au-delà du collet; ses cellules externes, transformées en odontoblastes, se disposent en une assise qui prolonge l'assise des odontoblastes de la couronne, puis élabore la prédentine (qui devient la dentine radiculaire) et disparaît, enfin, lorsque son rôle est terminé.

La croissance des dents est *limitée* (Homme), *prolongée* (molaires du Lapin) ou *continue* (Castor), selon que la pulpe, qui commande le développement des racines, est elle-même à croissance limitée, prolongée ou continue, modes d'évolution en rapport direct avec la morphologie de la couronne, qui demeure entière ou s'abrase, un peu ou profondément, par l'usage.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Effets de la qualité de l'alimentation sur divers caractères physiologiques de deux lépidoptères.* Note de M. **Pierre Grison**, présentée par M. Émile Roubaud.

Chez deux espèces de Bombyciens défoliateurs, il a été observé que le développement est de plus longue durée, la mortalité larvaire très grande et la fécondité des imagos réduite lorsque les chenilles sont alimentées avec du feuillage âgé.

Nous avons montré l'influence de l'état physiologique du feuillage consommé par les jeunes chenilles de *Euproctis phæorrhæa* Don. (Lép Lymantrides) sur l'entrée en diapause de cet Insecte (1) et, malgré les réserves de K. F. Gaypitz (2) de nouvelles expériences ont confirmé nos précédents résultats.

Dans cette Note, nous signalerons d'autres conséquences de la qualité du régime alimentaire sur le développement et la mortalité des chenilles de *E. phæorrhæa* et aussi de *Malacosoma neustria* L. (Lép. Lasiocampides) ainsi que sur la fécondité des imagos qui sont issus de ces chenilles.

Les essais sur la première espèce ont été effectués avec des chenilles du troisième stade, ayant subi la diapause; toutes les chenilles de la seconde espèce ont d'abord été nourries sur du feuillage jeune, depuis leur éclosion jusqu'à la deuxième mue, puis elles ont été séparées en lots d'expérience à partir du troisième stade. Les nids de l'une et les œufs de l'autre ont été maintenus à basse température jusqu'en fin mai début de juin, afin de retarder la mise en activité des chenilles jusqu'à une période permettant d'offrir à celles-ci un feuillage bien développé.

Un lot de chenilles de chaque espèce a été alimenté avec des feuilles de Pommier aussi âgées que possible, prélevées à la base des rameaux ou autour des « lambourdes »; un autre lot a été nourri avec des feuilles jeunes terminales prélevées à l'extrémité des pousses de l'année et présentant des caractéristiques de texture et d'état physiologique comparables à celles des bourgeons que consomment habituellement les chenilles, au début du printemps. L'élevage a été conduit en insectarium, aux températures moyennes de 18 à 20°.

Les essais ont été répétés en 1954 et en 1955 et les résultats en seront détaillés ultérieurement; nous voulons ici attirer l'attention sur leur convergence chez deux espèces de Lépidoptères et sur la diversité des effets d'une alimentation différant par le stade de développement du feuillage, prélevé sur la même essence botanique, voire sur le même végétal.

(1) P. Grison, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1089.
(2) *Ent. Oboz.*, 33, 1953, p. 17-31.

Le premier de ces effets s'est manifesté sur la *durée de la croissance larvaire* ce qui est un critère bien connu d' « oligophagie » lorsqu'il se produit avec des plantes-hôtes différentes comme nourriture. Ici, le développement des chenilles est plus lent lorsqu'il a lieu sur feuilles âgées; du troisième stade à la nymphose les durées moyennes observées ont été respectivement pour chaque essai :

de 40 et 36 jours sur feuilles jeunes pour *Euproctis*;
de 54 et 43 jours sur feuilles âgées pour *Euproctis*;
de 29 jours sur feuilles jeunes pour *Malacosoma*;
de 43 jours sur feuilles âgées pour *Malacosoma*.

Dans ce dernier cas le poids individuel moyen de 20 chenilles, après la quatrième mue, était de 160 mg sur feuilles jeunes et de 65 mg sur feuilles âgées.

La vie nymphale a été également un peu plus longue chez le Bombyx Cul-Brun :

24 et 29 jours dans les lots feuilles jeunes et 27 et 31 jours dans les lots feuilles âgées.

Le second effet s'est manifesté par une *forte mortalité des chenilles alimentées avec du feuillage âgé* : le nombre de chrysalides de *Euproctis phæorrhæa* Don. obtenues dans le lot avec feuilles âgées a été réduit de moitié par rapport à celui de l'autre lot. Le phénomène est beaucoup plus important chez *Malacosoma neustria* L. puisque, en 1955, nous n'avons recueilli qu'une seule chrysalide dans le lot avec feuilles âgées, contre 48 chrysalides sur les 50 chenilles nourries avec des feuilles jeunes; en 1954 le phénomène avait été caractérisé par une brutale épizootie de « polyèdrose » (3) avant la troisième mue dans le lot de chenilles alimentées avec des feuilles âgées.

Un dernier effet, probablement lié aux conditions de croissance larvaire et aux qualités nutritives propres des régimes alimentaires, se rapporte à la *fécondité des imagos* issus de chaque lot de chenilles. Ce caractère n'a pu être considéré que chez le Bombyx Cul-Brun qui a donné une quantité suffisante de papillons des deux sexes dans les deux lots de chaque année : toutes les femelles ont pondu et la viabilité des œufs n'était pas compromise s'il y avait eu accouplement, mais la fécondité des imagos a été considérablement réduite lorsque les chenilles ont été nourries avec des feuilles âgées. Avec ce dernier régime, les pontes obtenues ont compté

---

(3) M. C. Vago, à la Station Séricicole d'Alès, a procédé à l'identification de cette maladie à virus et a mis en évidence, chez *Bombyx mori* L., des manifestations aiguës de virose en fonction d'un certain état physiologique de l'aliment (*VIe Cong. Intern. Microb.*, Rome, 1953, p. 556-564).

de 100 à 200 œufs, tandis que les femelles provenant d'un régime de feuilles jeunes ont pondu en moyenne 350 à 400 œufs.

Ce phénomène est analogue à celui que nous avons mis en évidence chez le Doryphore, *Leptinotarsa decemlineata* Say ([4]) et à ce qu'a observé Blais chez *Choristoneura fumiferana* Clem. ([5]).

Chez les Insectes phyllophages, l'état physiologique de l'aliment, représenté en particulier par le stade de développement du feuillage, a une influence considérable sur divers caractères physiologiques de l'Insecte, dont l'intérêt n'est pas négligeable dans ses conséquences écologiques.

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Contribution à l'étude du mécanisme d'action des hydrocarbures cancérogènes.* Note de MM. **Odilon Chalvet** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

De nombreux faits ([1]) laissent penser que la première étape de la cancérisation par les hydrocarbures est une addition de ces substances sur les protéines cellulaires. La détermination précise, tant sur le plan théorique que sur le terrain expérimental, de l'aptitude de ces substances à donner des réactions d'addition mérite donc d'être réalisée avec le plus grand soin.

Dans de premiers travaux ([2]), on s'est contenté d'étudier cette aptitude à l'aide des indices statiques qui caractérisent la molécule avant qu'elle aborde le réactif.

Comme il a été montré que dans divers cas il est plus indiqué d'utiliser des indices dynamiques tenant compte de la perturbation ressentie par la molécule à l'approche du réactif, l'un de nous a utilisé ([3]) et conseillé ([4]) l'emploi de ces derniers indices dans l'étude du mécanisme d'action des substances cancérogènes.

Dans le cas des hydrocarbures alternants, l'emploi de ces indices calculés dans le cadre de l'approximation de Wheland ([5]) ne donne pas des résultats notablement différents de ceux obtenus à partir des indices statiques.

([4]) P. Grison, *Comptes rendus*, 219, 1945, p. 295.

([5]) J. R. Blais, *Canad. Ent.*, 85, 1953, p. 446-448.

([1]) On trouvera une mise au point récente sur ce sujet dans un article de S. May, *Bulletin du Cancer* (sous presse).

([2]) *Voir* sur ce sujet la mise au point de R. Daudel (*Cahiers de Physique*, 44, 1953, p. 1), qui contient la bibliographie correspondante.

([3]) R. Daudel, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 493.

([4]) R. Daudel, *Rapport d'activité du Laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium*, octobre 1952, p. 14; *Cahiers de Physique*, 44, 1953, p. 1.

([5]) *Voir* à ce sujet A. Pullman, *Bull. Soc. chim.*, 1954, p. 595, qui contient la bibliographie correspondante.

Mais l'approximation de Wheland ne tient compte que d'une façon très imparfaite de l'interaction entre la molécule et le réactif. Récemment Muller et al. [6] ont indiqué une meilleure façon de calculer l'énergie du complexe activé qui se forme dans le choc d'une molécule conjuguée et d'un réactif.

Nous avons montré [7] que dans le cas des hydrocarbures alternants, cette amélioration ne modifie pas sensiblement les conclusions obtenues par la méthode de Wheland et concernant la description de la réactivité de quelques petites molécules.

Par extrapolation, on devrait s'attendre à ce que le perfectionnement en question n'altère pas non plus de façon appréciable les résultats relatifs à l'étude théorique de la réactivité des hydrocarbures cancérogènes.

Les travaux récents de Nagata et al. [8] semblent démontrer exactement le contraire, certains de leurs résultats concernant la réactivité des hydrocarbures cancérogènes étant diamétralement opposés à ceux des chercheurs français.

Malheureusement, en appliquant la technique de Muller et al. les auteurs japonais ont introduit des approximations supplémentaires et on ne peut savoir, *a priori*, si les divergences en question proviennent du perfectionnement de Muller et al. ou d'erreurs introduites par les approximations.

Nous avons donc repris les calculs de Nagata et al. mais sans introduire d'approximations supplémentaires à celle de la méthode de Muller et al.

Substance.	ΔE_π (en unités β).	E. O. P. (*).	S.
1.2-3.4-dibenzanthracène	5,64	—1,24	–
Chrysène	5,73	—1,12	0,781
Picène	5,742	—1,11	0,737
2'.1'-1.2-anthra-anthracène	5,759	—1,11	0,629
3.4-8.9 dibenzopyrène	5,766	—1,07	0,744
1.2-benzopyrène	5,782	—1,08	0,849
1.2-5.6-dibenzanthracène	5,796	—1,04	0,784
1.2-benzanthracène	5,810	—1,03	0,759
1.2-3.4-dibenzopyrène	5,812	—1,02	0,782
Anthanthrène	5,813	—1,03	0,594
3.4-benzopyrène	5,814	—1,03	0,815
Pentaphène	5,835	—1,01	0,484
3.4-9.10-dibenzopyrène	6,193	—0,65	–

(*) Les valeurs numériques de E. O. P. citées ici sont extraites de l'article cité de A. Pullman, sauf la dernière qui résulte du travail de O. CHALVET et J. PELTIER, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1709.

[6] MULLER, PICKETT et MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4770.

[7] O. CHALVET et R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 413.

[8] C. NAGATA, K. FUKUI, T. YONESAWA et Y. TAGASHIRA, *Cancer Research*, 15, 1955, p. 233.

Nous avons pu réaliser de longs calculs grâce à une machine calculatrice électronique. Le tableau ci-dessus compare les résultats ainsi obtenus pour la contribution ΔE_π du système π à la barrière de potentiel intervenant dans une réaction d'addition sur la région K avec l'énergie d'ortholocalisation E. O. P. obtenue avec la méthode de Wheland et la superdélocalisabilité S introduite par les auteurs japonais (grandeur qui devrait normalement décroître avec ΔE_π ou E. O. P.).

On voit que ΔE_π et E. O. P. varient sensiblement de la même façon comme nous l'avions espéré. Le désaccord observé entre les résultats des auteurs français et japonais a donc sans doute pour origine les approximations supplémentaires introduites par ces derniers.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches sur le mécanisme d'action de quelques hormones corticostéroïdes sur le potassium cellulaire.* Note de MM. **Alain Reinberg** et **Joseph Stolkowski**, présentée par M. Robert Courrier.

La « compétition » entre les ions potassium et hydrogène qui existe dans les cellules, peut être influencée par les hormones cortico-surrénales, comme elle l'est par l'ATP et le glucose. On observe généralement un appauvrissement des cellules en potassium, mais un enrichissement pour la cortisone en présence de glucose.

Nous avons précédemment mis en évidence une relation entre les mouvements du potassium et l'utilisation du glucose et de l'acide adénosine triphosphorique (ATP) par la cellule (1). Agissant simultanément, le glucose et l'ATP appauvrissent les tissus en potassium. Il semble que cet effet relève d'une « compétition » entre les ions H^+ et les ions K^+ : les ions H^+ produits dans la cellule en présence d'ATP et de glucose déplaçant des ions K^+.

Mais les hormones corticosurrénales, dans une solution saline équilibrée, sans glucose, appauvrissent aussi les cellules en potassium. Nous nous sommes donc demandé si les deux processus étaient ou non de même nature. Cela nous a conduits à réexaminer l'influence des corticoïdes sur le potassium cellulaire en présence de glucose, d'ATP et d'ATP + glucose, en suivant particulièrement les variations de l'équilibre acide-base.

Nous avons opéré, comme dans nos travaux précédents, sur des cœurs isolés d'*Hélix pomatia* (L.), maintenus en survie en solution de Cardot. Nous avons utilisé de la cortisone (acétate), de l'hydrocortisone (hémisuccinate), et de la désoxycorticostérone (glucoside et acétate).

1° Les résultats des dosages du potassium tissulaire effectués dans ces conditions sont présentés au tableau. Quand le milieu type contient simultanément de l'ATP et du glucose, il y a appauvrissement tissulaire en potassium. Ce processus

(1) J. Stolkowski et A. Reinberg, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 611.

s'accentue lorsqu'il y a en plus de l'hydrocortisone. S'il s'agit de désoxycorticostérone, aucune accentuation de l'appauvrissement n'a été observée. Quant à la cortisone, au contraire, en présence de glucose ou d'ATP + glucose, elle *enrichit les cellules en potassium*; aucun effet en présence d'ATP seul.

Concentration en potassium (mEq pour 1 000 g poids frais) *de cœurs isolés d'*Helix pomatia, *dans* 16 *milieux différents : combinaisons du milieu type, de l'un des trois corticoïdes étudiés et de l'ATP, du glucose et de l'ATP + glucose. Durée d'action :* (90 mn, pH : 7,2; température : 16-20°).

	Type (*).		+ Cortisone (**).		+ Hydrocortisone (***).		+ Desoxycorticostérone (****).	
Type	*58,3*	n = 47 σ_m = 1,2	**54,7**	n = 10 σ_m = 1,3	**54**	n = 19 σ_m = 1,13	**52**	n = 18 σ_m = 1,11
+ glucose 0,66 mM ‰	**58,6**	n = 44 σ_m = 0,98	**64,4**	n = 11 σ_m = 1,45	**54,8**	n = 15 σ_m = 0,95	**55,4**	n = 14 σ_m = 0,91
+ ATP 0,12 mM ‰	**59,2**	n = 39 σ_m = 1,03	**56,9**	n = 13 σ_m = 1,37	**52,3**	n = 10 σ_m = 1,27	**51,5**	n = 10 σ_m = 0,97
+ glucose 0,66 mM ‰ + ATP 0,12 mM ‰	**54,7**	n = 35 σ_m = 0,99	**63,5**	n = 21 σ_m = 1,01	**50,7**	n = 15 σ_m = 1,23	**52,1**	n = 15 σ_m = 0,96

(*) Composition du milieu type : $NaCl$ = 96, KCl = 9,7, $CaCl_2$ = 13,2, $MgCl_2$ = 12,4 mM/l. pH 7,2 ajusté par $NaHCO_3$. (**) Cortisone (acétate) 3,5 mg pour 100 cm³. (***) Hydrocortisone (hémisuccinate) 5 et 10 mg pour 100 cm³. (****) Désoxycorticostérone (glucoside) 5 mg pour 100 cm³.
n, nombre de cœurs expérimentés; σ_m, erreur standard de la moyenne.

2° Ces résultats ont été confirmés et précisés par l'étude des mouvements d'entrée et de sortie du potassium de la cellule dans les mêmes conditions, étude notamment effectuée à l'aide de radiopotassium.

3° Si l'on étudie l'action des corticoïdes sur l'équilibre acide-base intracellulaire, en suivant les variations de la concentration en bicarbonate du milieu extracellulaire pendant l'expérience, on constate qu'il existe un trouble de cet équilibre. En milieu type, en milieu-type contenant du glucose, ou du glucose + ATP, en présence d'hydrocortisone ou de désoxycorticostérone, le milieu extracellulaire s'acidifie plus ou moins; simultanément, les cellules perdent du potassium. Lorsque la cortisone enrichit les cellules en potassium, on observe dans le milieu extracellulaire, tantôt une alcalinisation (en présence de glucose), tantôt une acidification (en présence d'ATP + glucose). L'interprétation est alors plus difficile.

C'est pourquoi nous avons entrepris de comparer à des pH différents, l'action sur le potassium, des trois hormones étudiées. On constate, par exemple, que l'effet d'appauvrissement habituel observé à pH 7,2 ne se manifeste plus à pH 7,8. C'est là une présomption complémentaire qui nous permet de penser que les mouvements du potassium sont liés au degré d'acidification

cellulaire. Il semble donc que les variations du potassium déterminées par les corticoïdes soient la conséquence des troubles de l'équilibre acide-base qu'ils provoquent par leurs actions métaboliques.

En conclusion : lorsque sous l'influence des corticoïdes on observe un appauvrissement des cellules en potassium on peut admettre qu'il existe une variation intracellulaire inverse des ions H^+. Cette conception demeure valable lorsque le milieu contient en plus du glucose et de l'ATP, bien que, dans ces conditions, l'action de la cortisone diffère de celle des deux autres corticoïdes étudiés.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'hydrolyse des esters monométhyliques des acides α et β glycérophosphoriques.* Note (*) de MM. **Paul Fleury**, **Jean Lecocq** et Mme **Léa Le Dizet**, présentée par M. René Fabre.

L'hydrolyse alcaline des deux isomères à 37° libère du méthanol en même temps que le phénomène de transposition découvert par Bailly et Gaumé mène à un mélange d'α et β-GP de composition pratiquement identique dans les deux cas. A 100° cette hydrolyse donne en outre, pour une petite part, du glycérol et du méthylphosphate.

O. Bailly et J. Gaumé ([1]) qui ont préparé les méthylglycérophosphates α et β (MαGP et MβGP) ont montré que, en milieu alcalin, ils étaient hydrolysés en méthanol et glycérophosphate (GP) et que, de plus, cette hydrolyse donnait lieu à la formation d'un mélange d'α et βGP et ceci quel que soit l'isomère de départ.

Cette observation, appliquée aux diesters analogues naturels, comme les lécithines, limite les déductions de structure que l'on pourrait tirer de l'étude de leurs produits d'hydrolyse ([2]). Dans la présente Note nous apportons de nouvelles observations sur le même sujet.

L'hydrolyse a été suivie par le dosage du méthanol libéré, la transposition par titrage au moyen de l'acide periodique des groupements α glycols ([3]).

1° *Hydrolyse des sels de calcium à 37° en milieu* NaOH N/10. — L'isomère β s'hydrolyse beaucoup plus rapidement que l'α (*voir* figure). Lorsque l'hydrolyse est terminée, la concentration en GP est sensiblement la même à partir des deux isomères (environ 42 %). On peut donc admettre que l'hydrolyse procède, dans les deux cas, par le même intermédiaire cyclique αβ généralement

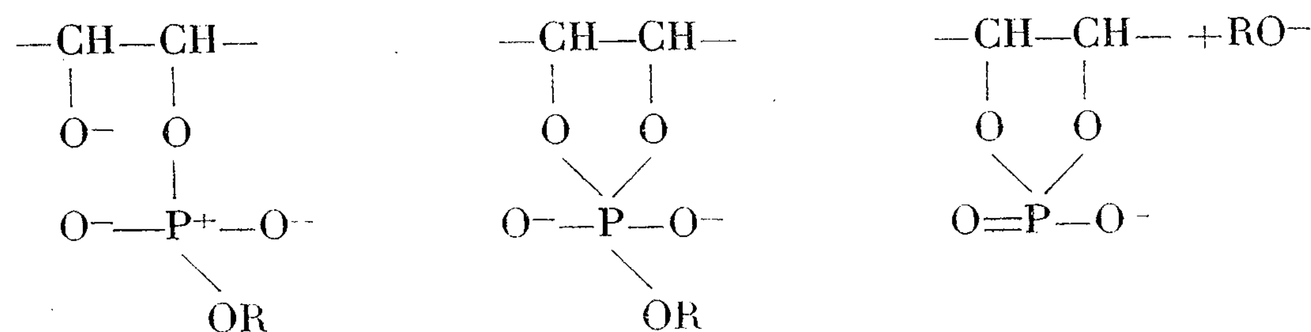
(*) Séance du 4 janvier 1956.

([1]) *Bull. Soc. Chim. fr.*, 2, 1935, p. 354.

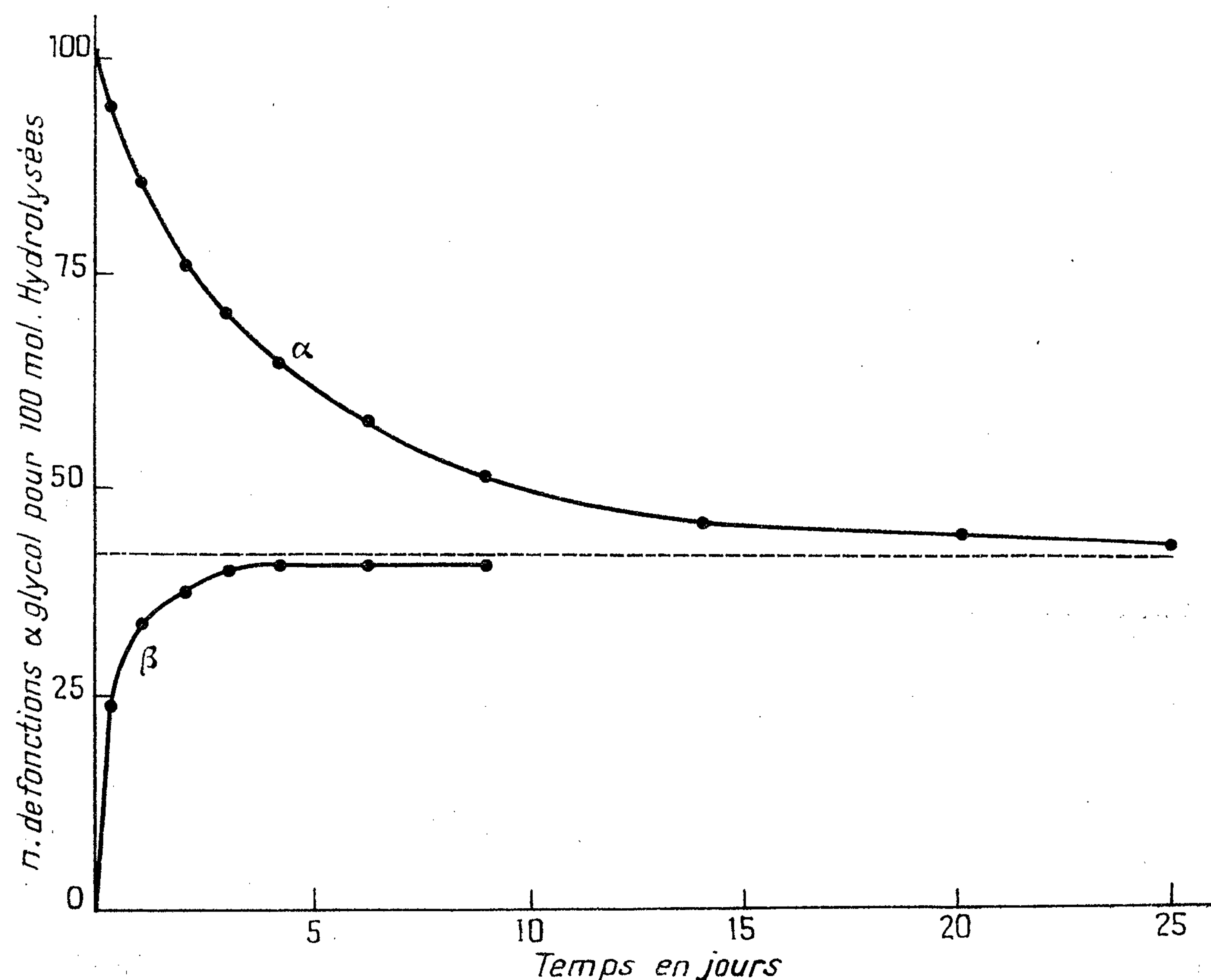
([2]) E. Baer et M. Kates, *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 615.

([3]) Le détail des expériences sera indiqué dans un mémoire qui paraîtra dans un autre recueil.

postulé ([4]) :



2° *Hydrolyse à 100° des sels de sodium en milieu* NaOH 1 N. — L'isomère β fournit environ 44 % d'α-GP. Mais la teneur en fonctions α-glycol obtenue après hydrolyse totale de l'isomère α semble indiquer une proportion nettement plus forte d'α-GP (56 %). Cependant l'étude plus approfondie du milieu nous a

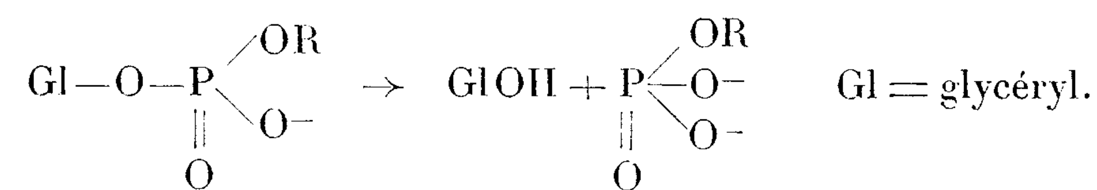


Variation des fonctions α-glycol au cours de l'hydrolyse des α et β- MGP Ca.

montré qu'il s'était formé du glycérol et du méthylphosphate dans une faible proportion (8 %). Si l'on tient compte de ce fait, on trouve que la transposition produit encore dans ce cas environ 44 % d'α-GP. Il faut donc admettre que,

([4]) C. LONG et M. F. MAGUIRE, *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 612.

contrairement à l'opinion généralement admise, l'hydrolyse des esters de l'acide α-GP peut, dans des conditions suffisamment rigoureuses, se faire selon un deuxième schéma :



3° *Influence catalytique des ions* Ca^{++} *sur la vitesse d'hydrolyse.* — Nous avons observé que l'hydrolyse (37°, NaOH N/10) du sel de sodium de MGP était beaucoup plus lente que celle de son sel de calcium : après 5 jours, 62 % de méthanol sont libérés à partir du sel de calcium, 20 % seulement à partir du sel de sodium. L'influence catalytique des ions Ca^{++} sur l'hydrolyse alcaline des diesters phosphoriques a été récemment observée ([5]).

VIROLOGIE. — *Transmission du virus de Newcastle au Cobaye.* Note de MM. **Jean Verge** et **Louis Placidi**, transmise par Gaston Ramon.

La maladie de Newcastle (pseudo-peste aviaire, pneumo-encephalitis) reste avant tout une infection aviaire. Elle affecte surtout quelques oiseaux de basse-cour et spécialement la Poule. Mais les rapports antigéniques très étendus du virus, compte tenu des manifestations symptomatiques diverses qu'il peut provoquer, sont favorables à l'hypothèse d'une extension plus grande. Ce virus a été transmis à des Mammifères, surtout à la plupart des rongeurs de laboratoire, y compris le Cobaye, mais dans des conditions toujours difficiles et aléatoires; on a réussi cependant à obtenir des souches « adaptées » à la Souris et au Hamster.

Dans les conditions normales, le Cobaye entretenu longuement en milieu infecté et largement contaminé, ne paraît présenter aucune réaction. Cependant, une certaine proportion de sérums de ces rongeurs inhibent l'hémagglutination des globules de poulet par le virus de Newcastle ou possèdent un certain pouvoir neutralisant vis-à-vis de ce virus. Mais ces propriétés, communes d'ailleurs à des sérums d'espèces diverses, sont très irrégulières.

On constate que le plus souvent le virus, inoculé dans l'encéphale du Cobaye (comme dans celui du Lapin), peut y conserver de longs mois sa virulence, sans provoquer le moindre trouble apparent ([1]). Certaines

([5]) C. W. Helleiner et G. C. Butler, *Canad. J. Chem.*, 33, 1955, p. 705.

([1]) Et la présence de ce virus dans l'encéphale, même depuis longtemps, ne gêne en rien l'évolution d'un autre virus comme celui de la rage, à virus fixe par exemple.

De même l'injection, dans l'encéphale d'une poule vaccinée contre la maladie de Newcastle,

souches sont susceptibles cependant de provoquer parfois une infection mortelle. Nous avons obtenu, expérimentalement, une souche devenue capable de provoquer régulièrement la mort du Cobaye et d'être transmise par passages en série.

L'infection peut être obtenue par l'injection de liquides embryonnaires d'œufs inoculés dans la cavité allantoïde. Elle peut l'être également par le broyat d'encéphale, de rate ou le mélange des deux organes d'une Poule morte après infection expérimentale.

Pour les passages de cobayes à cobayes, on a utilisé le broyat d'encéphale ou de rate ou le mélange des deux, traité par les antibiotiques. Pour l'identification du virus, on a inoculé en même temps que chaque série de Cobayes, deux poules neuves et une vaccinée et l'on a, en outre, laissé dans chaque cage d'inoculés des témoins supplémentaires, Poule et Cobayes. On a complété par l'inoculation des broyats d'organes, des poules ou des cobayes à des œufs embryonnés de 8, 9 ou 10 jours et vérifié par l'hémagglutination et l'inhibition de celle-ci par un sérum anti.

L'injection de dilutions concentrées ne permet pas d'établir une différence dans la voie d'introduction du virus; mais celle de faibles doses montre que la voie cérébrale est la plus sûre. Elle est même la seule à une certaine dose limite. On constate, par exemple, dans un essai, que six cobayes injectés dans le crâne avec du liquide embryonnaire, succombent du 4e au 8e jour, tandis que tous les inoculés dans la plèvre ou le muscle avec la même dose résistent comme les témoins. Mais dans d'autres essais tous les sujets succombent. Bien que la virulence des liquides embryonnaires pour l'encéphale du Cobaye présente des variations assez sensibles avec les séries d'animaux, la mort est obtenue à coup sûr avec 1/10e de centimètre cube d'une dilution à 1/1000e.

Quel que soit le mode d'inoculation, le virus est retrouvé avec ses mêmes caractères aussi bien dans l'encéphale que dans la rate.

La symptomatologie est strictement encéphalomédullaire (parésie et paralysie du train postérieur, plus souvent des membres antérieurs, parfois recourbés sous le thorax); des crises convulsives sont fréquentes; elles peuvent être provoquées par l'excitation de l'animal. La mort survient habituellement en 48 à 72 h après l'apparition de la paralysie, mais on observe des cas d'évolution plus longue et des atteintes passagères qui guérissent sans séquelles apparentes.

L'autopsie montre une localisation pulmonaire unique, sans rien ailleurs.

---

d'un mélange de virus de Newcastle et de virus rabique fixe est sans influence sur la virulence de chacun des deux virus; ceux-ci peuvent être retrouvés 9 mois après avec leurs propriétés pathogènes intactes; ce fait doit être souligné pour le virus de Newcastle inoculé à une poule vaccinée.

On note des foyers de congestion disséminés dans tout le parenchyme et assez fréquemment de l'œdème qui donne à l'organe un aspect luisant avec coloration plus ou moins intense, rouge violacé-lie de vin.

Les passages sur cobaye aboutissent rapidement à la « fixation » des délais de la mort qui s'échelonnent alors du 20ᵉ au 27ᵉ jour. Mais dès le troisième passage, apparaît l'atténuation pour cet animal, et dès le deuxième, on l'observe pour l'embryon, tandis que la virulence est encore intégralement conservée pour la Poule.

IMMUNOLOGIE. — *Nouvelle technique de purification de la toxine diphtérique.* Note (*) de MM. **Marcel Raynaud** et **Edgar-Hans Relyveld**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Description d'une technique de préparation de la toxine diphtérique pure (3 000 UF/mg N), technique comportant l'emploi de la chromatographie sur phosphate de calcium.

La purification de la toxine diphtérique a fait l'objet de nombreux travaux. Les caractéristiques de la toxine purifiée obtenue par Pappenheimer ([1]) : (2 170 UF/mg N) ont été remises en question par les travaux ultérieurs. Lepow et Pillemer ([2]) ont obtenu des préparations à 2 400 UF/mg N, Relyveld et al. ([3]), des préparations à 2 365 UF/mg N, Pope et al. ([4]), par une technique non publiée, une toxine titrant 2 600 à 3 000 UF/mg N, Norlin ([5]), une toxine à 3 000 UF/mg N.

Nous nous sommes proposés d'améliorer la technique de préparation que nous avons décrite antérieurement ([3]) de façon à voir s'il était possible d'augmenter la pureté, avec comme critères :

1° l'augmentation d'activité spécifique (UF/mg N);

2° la réduction du nombre des constituants antigéniques détectables par la méthode d'Oudin ([6]), technique Oakley ([7]).

La toxine brute de départ a été préparée avec la souche Park-Williams n° 8 variété Toronto sur milieu hydrolysat de caséine-acide glutamique ([3]). Les premiers stades de la purification sont identiques à ceux que nous avons décrit antérieurement ([3]), à savoir :

(*) Séance du 9 janvier 1956.
([1]) *J. Biol. Chem.*, 120, 1937, p. 543.
([2]) *J. Immun.*, 69, 1952, p. 1.
([3]) *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 307.
([4]) *Brit. J. Exp. Path.*, 32, 1951, p. 246; *The Lancet*, 1953, p. 1190.
([5]) Communication personnelle.
([6]) *Ann. Inst. Pasteur*, 75, 1948, p. 30 et 109.
([7]) *J. Path. et Bact.*, 65, 1953, p. 49.

1° précipitation à — 10° — 15° par l'acide métaphosphorique (M);

2° fractionnement par le mélange de phosphates mono et dipotassique 3,5 M, de pH 6,8 à 0°. La toxine précipite entre 1,65 et 2,6 M (P 3);

3° fractionnement par le SO_4Am_2. La toxine précipite entre 0,57 et 0,80 de saturation (S 2).

Le produit obtenu à ce stade titre de 1500 à 2000 UF/mg N et contient au moins quatre constituants antigéniques distincts.

La purification ultérieure a été effectuée par chromatographie sur phosphate de calcium préparé selon Tisélius ([8]).

Le gel est équilibré avec une solution tampon de phosphate mono et dipotassique de pH 6,8 et de concentration 0,01 M. La toxine (préparation S 2) est dissoute dans le même tampon ou dans une solution de bicarbonate de Na à 0,5 ‰, à la concentration de 150 à 500 UF/ml. Sur une colonne de phosphate de calcium de 2 cm de diamètre sur 20 cm de hauteur, on peut adsorber environ 8 000 UF. On développe successivement par une solution de $PO_4KH_2—PO_4K_2H$, pH 6,8, concentration = 0,03 M (150 ml), puis par une solution de concentration 0,04 M (100 ml). On élimine par ces opérations une certaine proportion de toxine (de 20 à 35 %) ainsi que la plupart des constituants antigéniques autres que la toxine. Cette dernière est éluée pour finir par une solution de phosphate disodique (0,07 M, pH 8,2). Le rendement total par rapport à la toxine brute est de 30 %.

Le produit obtenu (T A) se présente sous forme d'une solution limpide, incolore, titrant 3 000 UF/mgN et 200 000 D.M.R par UF.

Testé par la méthode de précipitation spécifique en gel, avec un sérum complexe (n° 906), contenant au moins 15 anticorps antidiphtériques, cette toxine ne donne qu'une seule zone.

Les caractères physicochimiques et immunologiques de cette toxine sont à l'étude.

Si l'on essaie de purifier par chromatographie sur phosphate de calcium des préparations de pureté inférieure à 2 000 UF/mg N (M ou P 3), de nombreuses impuretés sont éluées en même temps que la toxine.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.

([8]) *Arkiv. f. Kemi*, 7, 1955, p. 443.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 10 octobre 1955.)

Note présentée le même jour, de M. *Paul Chabanaud*, L'organe pleurogrammique (ligne latérale) abdomino-caudal des *Pleuronectiformes* du sous-ordre *Soleoidei* :

Page 990, légende de la figure 1, au lieu de *Achiridæ Soleidæ*, lire *Achiridæ* et *Soleidæ*.

(*Comptes rendus* du 24 octobre 1955.)

Note présentée le 17 octobre 1955, de M. *René Gouarné*, Réduction d'un type particulier de matrices : application à la chimie :

Page 1141, 5e ligne en remontant, *au lieu de*

$$|\gamma| = \left(\prod_{i=1}^{n-1} |S_i|\right) \bullet \begin{vmatrix} nS_n & nB \\ nD & C \end{vmatrix},$$

lire

$$n|\gamma| = \left(\prod_{i=1}^{n-1} |S_i|\right) \bullet \begin{vmatrix} nS_n & nB \\ nD & C \end{vmatrix}.$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1955.

Institut royal météorologique de Belgique. *Bulletin de la station ionosphérique de Lwiro (Congo belge) de l'Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale.* Vol. I, février 1952 à juillet 1953; 1 fasc. 29 cm.

Consiglio nazionale delle ricerche. *Convegno internazionale sui problemi della ricerca scientifica.* Milano, 12-14 aprile 1955. Supplemento a La Ricerca scientifica. anno 25°, 1955; 1 vol. 25 cm.

Chimie et Industrie. Numéro spécial édité à l'occasion du XXVIIIe Congrès international de chimie industrielle. Madrid, 22-31 octobre 1955. Paris, Éditions des Presses documentaires, 1955; 1 fasc. 27 cm.

Ces bourgeois de Paris. Trois siècles de chronique familiale de 1675 *à nos jours*, par Michel Robida. Paris, René Julliard, 1955; 1 vol. 20 cm.

Vie et mœurs des abeilles, par Karl von Frisch, in *Sciences d'aujourd'hui.* Traduit par André Dalcq. Préface de Pierre-Paul Grassé. Paris, Albin Michel, 1955; 1 vol 20 cm.

Cosmologie et Chimie, par Alexandre Dauvillier, in *Nouvelle collection scientifique.* Paris, Presses universitaires de France, 1955; 1 vol. 19 cm.

Articles et Mémoires, par Arnaud Denjoy. T. I *La variable complexe.* T. II. *Le champ réel. Notices.* Paris, Gauthier-Villars, 1955; 2 vol. 24,5 cm.

Le phénomène humain, 1, par Pierre Teilhard de Chardin. Paris, Éditions du Seuil, 1955; 1 vol. 19,5 cm.

Annuaire pour l'an 1956, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 19,5 cm.

L'expérience et la théorie en physique, par Max Born. Traduit par Jean-Paul Mathieu. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 18 cm.

Mémorial des Sciences mathématiques. Fasc. 132. *Élasticité*, par Henri Pailloux. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Exposé élémentaire des principes de la géométrie euclidienne, par Robert Brisac. Préface de René de Possel. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Collection de logique mathématique. Série A. Fasc. 10. *L'existence en mathématiques*, par E. W. Beth. Paris, Gauthier-Villars et, Louvain, E. Nauwelaerts, 1956; 1 fasc. 25 cm.

La cinématique relativiste, par Henri Arzeliès. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 25,5 cm.

Gantininko užrašai, par T. Ivanauskas. Valstybine Politinsé ir mokslinès literaturos leidykla, s. d.; 1 vol. 22 cm.

Lietuvos Paukšciai. III. Knyga, par T. Ivanauskas. Valstybiné politinés ir mokslinès literaturos leidykla, Vilnius, 1955 ; 1 vol. 25 cm.

Lietuvos TSR Mokslu Akademijos Darbai. Serija B. 1. Valstybiné politinés ir Mokslinès literaturos leidykla, Vilnius, 1955; 1 fasc. 26 cm.

Traité d'électricité théorique. T. II. *Electrocinétique et Magnétostatique*, par Marc Jouguet. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 24 cm (présenté par M. M. Roy).

A Century of progress in the natural sciences, 1853-1953. Published in celebration of the centennial of the California Academy of sciences. San Francisco, California Academy of Sciences, 1955; 1 vol. 25 cm.

Studies on the action of Penicillinase experimental wound infections and experimental immunization to penicillinase in rabbits, by Rolf Tacking. Uppsala, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Académie des sciences de l'Esthonie. *Graphitcheskii metod primenenia genetitcheskoy formuly stoka k slutchaiou peremennyk skorostey ruslovogo stoka*, par E. M. Olidekop. Tallinn, 1953; 1 fasc. 20 cm.

Eesti NSV Kohalikud Külmakindlad puuviljasordid, par A. Siimon. Tallinn, Eesti rüklik Kirpastus, 1955; 1 vol. 23 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JANVIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Georges Darmois**, élu Membre de la Section d'astronomie le 21 novembre 1955 en remplacement de M. *Jean Chazy*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 16 janvier 1956, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **Louis de Broglie** signale à l'Académie la présence de M. **Fritz Bopp**, professeur à l'Université de Munich, Directeur de l'Institut de physique théorique de cette Université. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CHIMIE ENDOCRINIENNE. — *Structure moléculaire et activité œstrogène : acides allénoliques diversement disubstitués en α.* Note de MM. **Alain Horeau**, **Robert Gay** et **Robert Courrier**.

L'activité œstrogène de nouveaux acides de la série « allénolique » disubstitués en α a été mesurée. Quand les deux substituants en α sont différents, il existe deux diastéréoisomères qui sont séparés par chromatographie de leurs esters : l'acide qui correspond à l'ester le moins retenu sur la colonne est toujours beaucoup plus actif que l'autre isomère.

De très nombreux dérivés de la série de l'acide allénolique (1) ont été préparés en vue d'étudier leur pouvoir œstrogène. Nous avons indiqué l'effet de substitutions diverses en position β et précisé que, dans le cas de dérivés $\alpha.\alpha$-diméthylés, l'activité physiologique, notable pour le dérivé β méthylé, intense pour

ACIDES ALLÉNOLIQUES.

A. — β-*éthyl*.

α.α-diméthyl.

Point de fusion de l'acide .... F 140°
Dose .... 1,5 μg
Résultats positifs .... 50 %

	Série *a*.		Série *b*.	
	Point de fusion de l'acide.	Doses et résultats positifs.	Point de fusion de l'acide.	Doses et résultats positifs.
α-méthyl α-éthyl.	170°,5	3 μg 2/6	116-117°	10 μg inactif
α-méthyl α-allyl.	146-147°,5	8 μg 5/6	111-112°	8 μg 0/6
α-méthyl α-propyl.	154-155°	5 μg 0/4 8 μg 4/16 10 μg 8/11	147-148°	8 μg 0/10 10 μg 0/5 20 μg 1/4

B. — *β-propyl.*

Point de fusion de l'acide .... F 136-137°
Dose .... 1 μg
Résultats positifs .... 70 %

CH_3O — COOH — α.α-diméthyl.

Série *a*. Point de fusion de l'acide.	Série *a*. Doses et résultats positifs.	Série *b*. Point de fusion de l'acide.	Série *b*. Doses et résultats positifs.
162-163°	5 μg 2 à 3/4 8 μg 7/10 10 μg 4/5	155-156°	8 μg 0/10 10 μg 0/5 20 μg 0/4
151-152°	5 μg 2 à 3/4 8 μg 9/10 10 μg 4/5	120-121°	8 μg 0/10 10 μg 0/5 20 μg 0/4

CH_3O — COOH — α-méthyl α-éthyl.

CH_2O — COOH — α-méthyl α-propyl.

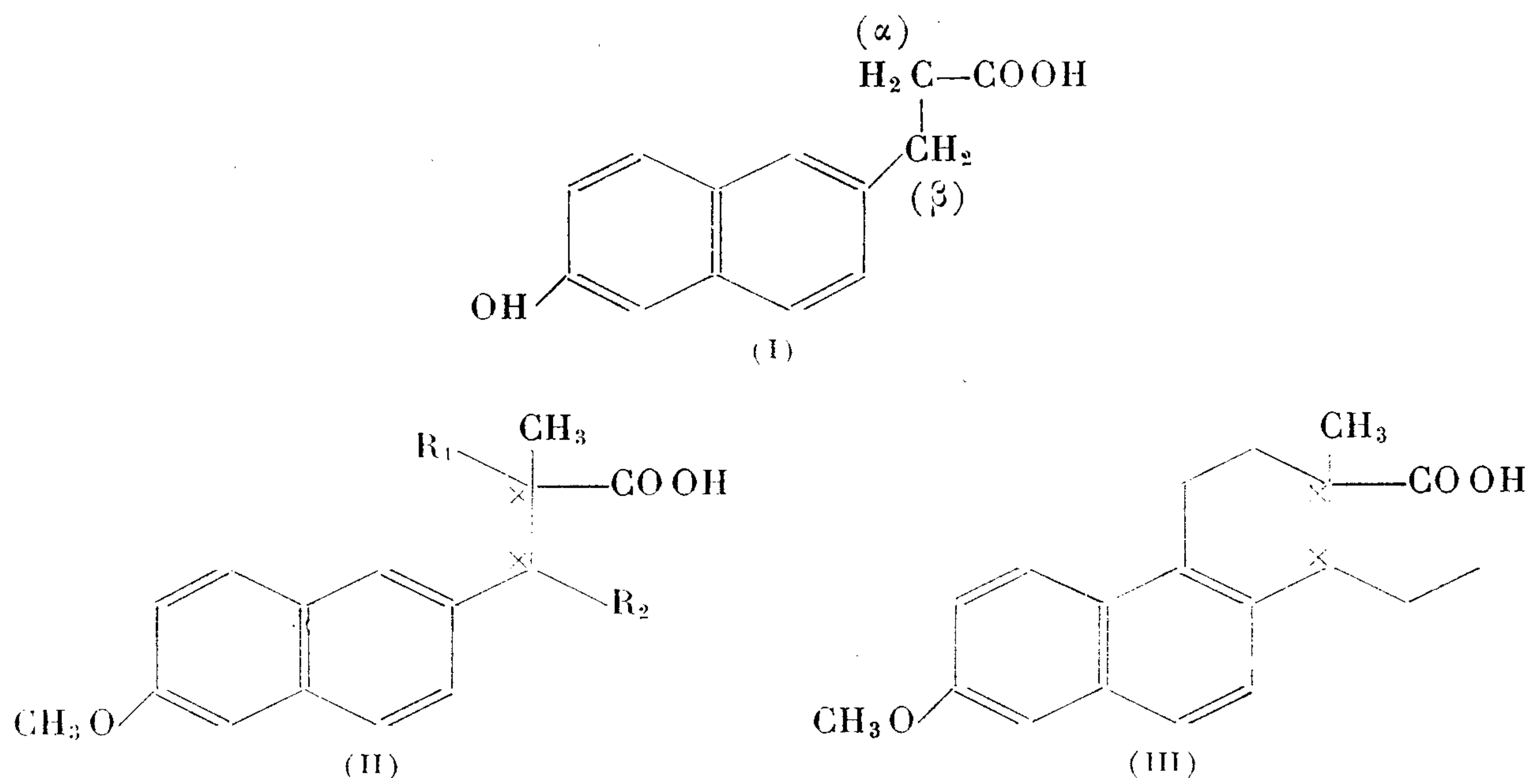
Acides bis-déhydrodoisynoliques.

CH_3O — COOH

Produit *a* ou « normal ».		Produit *b* ou « iso ».	
228-230°	1 μg 50 %	204-206°	Inactif

Remarquons que tous les acides de la série *a* ont un point de fusion plus élevé que ceux de la série *b*.

le dérivé β éthylé ([1]), ([2]), est encore accrue dans le cas du dérivé β propylé ([3]). Mais si l'on ajoute à cette chaîne carbonée un atome de carbone supplémentaire, le pouvoir œstrogène diminue fortement.



Dans les deux séries actives comprenant respectivement des dérivés β monoéthylés et β monopropylés, nous avons jugé intéressant d'examiner le pouvoir œstrogène de dérivés diversement disubstitués en α (II); il fallait mesurer, en particulier, l'activité de produits α méthylés et possédant, par surcroît, en α, un radical R_1 plus lourd.

Dans le cas où R_1 n'est pas un radical méthyle, la molécule présente deux atomes de carbone asymétriques; il existe deux racémiques distincts que l'on obtient en effet par synthèse.

Nous avons déjà donné le mode général de préparation et les résultats physiologiques, dans le cas où $R_1 = C_2H_5$ ([4]) : ce produit représente le modèle « ouvert » de l'acide bisdéhydrodoisynolique. Nous avons étendu cette préparation au autres corps de la série ([5]).

Dans le cas de couples d'isomères, dus à la présence de deux atomes de carbone asymétriques, ces isomères sont séparés par chromatographie de leurs esters méthyliques sur colonne d'alumine, et élution fractionnée par des mélanges de solvants variables (hexane, cyclohexane, benzène). La séparation s'effectue bien; dans tous les cas, nous appelons *a* l'acide obtenu à partir de

---

([1]) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R. Soc., Biol.*, **141**, 1947, p. 159.
([2]) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 707.
([3]) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2382.
([4]) R. Courrier, A. Horeau, J. Jacques et R. Gay, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2476.
([5]) R. Gay et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 955.

l'ester qui passe le premier, et *b* celui qui correspond à l'ester retenu le plus fortement sur la colonne.

Nous présentons dans le tableau ci-après les résultats obtenus avec divers composés, ou couples d'isomères de séries *a* et *b*, dans lesquels, pour $R_2 = C_2H_5$ ou C_3H_7, $R_1 = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7 ou C_3H_5 (allyl).

L'activité œstrogène de ces acides a été mesurée par le test vaginal d'Allen et Doisy sur la ratte castrée, après une seule injection du produit en solution dans l'huile d'olive.

Le tableau suggère les remarques suivantes :

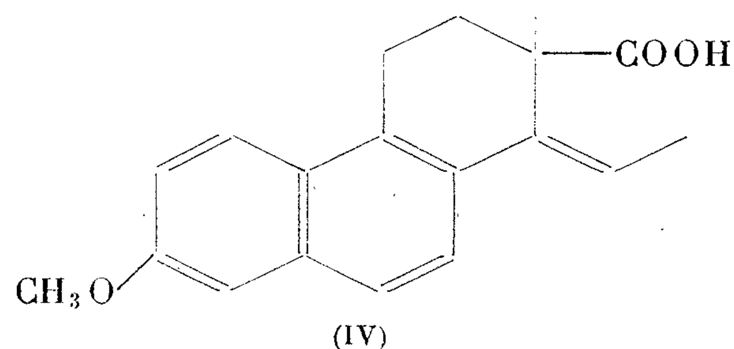
1° Nous avions déjà indiqué qu'une disubstitution en α était indispensable pour l'obtention d'une activité physiologique notable ([2]); nous précisons que le maximum de puissance est obtenu par la diméthylation; tout alourdissement de l'une de ces substitutions se traduit par une baisse du pouvoir physiologique.

2° L'activité est accrue par le remplacement en β du radical éthyle par le radical propyle.

3° Les acides de la série *a* sont, dans tous les cas, beaucoup plus actifs que leurs isomères correspondants de la série *b*. Une injection de 10 μg de substance, par exemple, provoquera un rut intense dans le premier cas, et ne produira aucun effet dans le second.

Il est intéressant de signaler que cette différence de structure des deux séries *a* et *b*, qui se traduit par des adsorptions différentes sur colonne d'alumine, va de pair avec des activités physiologiques également très différentes.

Par ailleurs, si l'on hydrogène, dans la série doisynolique, l'acide éthylénique (IV), on obtient, suivant J. Heer et K. Miescher ([6]), un mélange



(IV)

d'acides bisdéhydrodoisynoliques (III) : le « normal » et l' « iso ». Nous avons soumis à la séparation chromatographique le mélange brut des esters méthyliques isomères et constaté, là encore, que l'ester méthylique, qui est élué en premier lieu, est l'isomère F 75-78°, correspondant à l'acide « normal » F 228-230°, actif physiologiquement, alors que l'ester méthylique le plus retenu, F 113-116°, correspond à l'acide de la série « iso », inactif.

([6]) *Helv. Chim. acta*, **28**, 1945, p. 1512.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie un extrait de la *Revue de géographie de Lyon* contenant deux articles nécrologiques, par André Allix, sur **Maurice Gignoux** et **Emmanuel de Martonne.**

M. **Léon Binet** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de notre Compagnie quatre ouvrages consacrés à la Médecine contemporaine et publiés sous la direction du regretté Professeur **René Leriche** qui n'a pas ménagé son temps pour la réalisation de ces Ouvrages :

Le tome 1 est consacré à la Recherche (présentée par Léon Binet et Alfred Gigon).

Le tome 2 est réservé à la Pathologie (présentée par Henri Mondor et Robert Debré).

Le tome 3 concerne la Thérapeutique (présentée par André Lemaire, Gregorio Maranon, Jean La Barre et Arvid Wallgren).

Le tome 4 qui vient de sortir, traite de la Médecine dans la vie moderne (présentée par Bernard Lafay et Jacques Parisot).

De nombreux collaborateurs ont travaillé à ces divers volumes, savants étrangers et médecins français. Ces auteurs sont pour la plupart des membres de notre Faculté ou des collègues des hôpitaux. Puis-je souligner la participation de plusieurs confrères de l'Institut ? L'ensemble constitue un édifice moderne et solide qui servira utilement à tous ceux qui s'intéressent aux progrès de la médecine, devenue aujourd'hui une science et un art.

M. **Roger Heim** présente, au nom de M. **René de Litardière**, le *Prodrome de la Flore corse*, par John Briquet, continué par René de Litardière. Tome III, partie 2 : *Avant-propos. Bibliographie* (*Supplément*). *Catalogue critique des plantes vasculaires de la Corse : Plumbaginaceæ-Solanaceæ.*

M. **Hilmar Johannes Backer** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Oude chemische Werktuigen en Laboratoria van Zosimos tot Bœrhaave.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Roger Heim** :

Journal d'agriculture tropicale et de botanique appliquée, Volume I, n°s 1 à 12; Volume II, n°s 1 à 9.

Encyclopédie biologique. XLIX. *Les oléagineux et leurs tourteaux*, par Armand Juillet, Jean Susplugas et Jean Courp.

Notes et Mémoires sur le Moyen-Orient. Tome VI. *Géologie des roches vertes du Nord-Ouest de la Syrie et du Hatay* (*Turquie*), par Louis Dubertret. — *Sequanian Stromatoporoids from South-West Arabia*, by Robert G. S. Hudson.

CORRESPONDANCE.

M. **Léon Moret** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Membres non résidants, par la mort de M. *Maurice Gignoux*.

L'Académie est informée de la VI[e] Session des **Journées de la Science**, organisées par le Conseil national de la Recherche d'Italie, à Milan, du 8 au 13 avril 1956. Ces Journées seront consacrées à un *Symposium sur les problèmes de l'Automation*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces de la Correspondance, une liasse de feuillets polycopiés : *III[e] Conférence internationale des Sanatoriums universitaires tenue à Laren (Hollande) du* 18 *au* 22 *avril* 1955, *organisée par le Bureau permanent de liaison des Sanatoriums universitaires sous l'égide de l'Union internationale contre la tuberculose*.

THÉORIE DES ENSEMBLES ET LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Algorithmes de Markov et théorie des machines*. Note (*) de M. **Jacques Riguet**, présentée par M. Joseph Pérès.

On montre que le concept d'algorithme normal au sens de A. A. Markov (1) vient s'insérer de façon très naturelle dans le cadre de la théorie générale des machines telle qu'elle a été définie dans une Note antérieure.

Dans ce qui suit, S étant un alphabet, c'est-à-dire un ensemble fini quelconque de signes (2), on désignera par M(S) le demi-groupe libre engendré par S (3). Les éléments de M(S) sont appelés des mots.

On sait (4) que définir un algorithme normal $\mathfrak{A}$ consiste à se donner :

1° un *premier alphabet* $S_{\mathfrak{A}}$;

2° un *second alphabet* $D_{\mathfrak{A}}$ réduit à deux signes n'appartenant pas à $S_{\mathfrak{A}}$, et qui, chez Markov, sont notés $\rightarrow$ et $\rightarrow\cdot$;

3° un « *schéma* », c'est-à-dire une suite finie $(v_i)_{1\leq i\leq n}$ de « formules »,

(*) Séance du 9 janvier 1956.

(1) *Théorie des algorithmes* (*Travaux de l'Institut mathématique V. A. Steklov*, **42**, Moscou, Leningrad, 1954). Dans ce qui suit, cet Ouvrage sera désigné par [M].

(2) *Cf.* [M], p. 8.

(3) Le mot vide est supposé être un élément de M(S), dont il est élément neutre.

(4) *Cf.* [M], p. 55-56.

chaque « formule » v_i étant un élément arbitraire de la syntaxe

$$W_{\mathfrak{A}} = M(S_{\mathfrak{A}})\, D_{\mathfrak{A}}\, M(S_{\mathfrak{A}}) \quad (^5).$$

Étant donné un algorithme quelconque $\mathfrak{A}$, on peut lui associer une suite $(\Gamma_{\mathfrak{A},i})_{1 \leq i \leq n}$ de quasi-applications $\Gamma_{\mathfrak{A},i} \subset M(S_{\mathfrak{A}}) \times M(S_{\mathfrak{A}})$. $\Gamma_{\mathfrak{A},i}$ est défini comme la quasi-application qui a $x \in M(S_{\mathfrak{A}})$ fait correspondre un sous-ensemble de $M(S_{\mathfrak{A}})$ ayant au plus un élément, conformément à

$$\Gamma_{\mathfrak{A},i}(x) = \begin{cases} \emptyset & \text{si } x \notin M(S_{\mathfrak{A}})\, v_{i_1} M(S_{\mathfrak{A}}) \quad (^6), \\ \{x_1 v_{i_2} x_2\} & \text{s'il existe } x_1 \in M(S_{\mathfrak{A}}),\ x_2 \in M(S_{\mathfrak{A}}) \text{ tels que } x = x_1 v_{i_1} x_2 \text{ et si,} \\ & \quad \text{pour tout } y \text{ tel que } x \in y\, v_{i_1} M(S_{\mathfrak{A}}) \text{ on a } y \in x_1 M(S_{\mathfrak{A}}) \quad (^7) \end{cases}$$

où l'on a supposé $v_i \in v_{i_1} D_{\mathfrak{A}} v^i_2$.

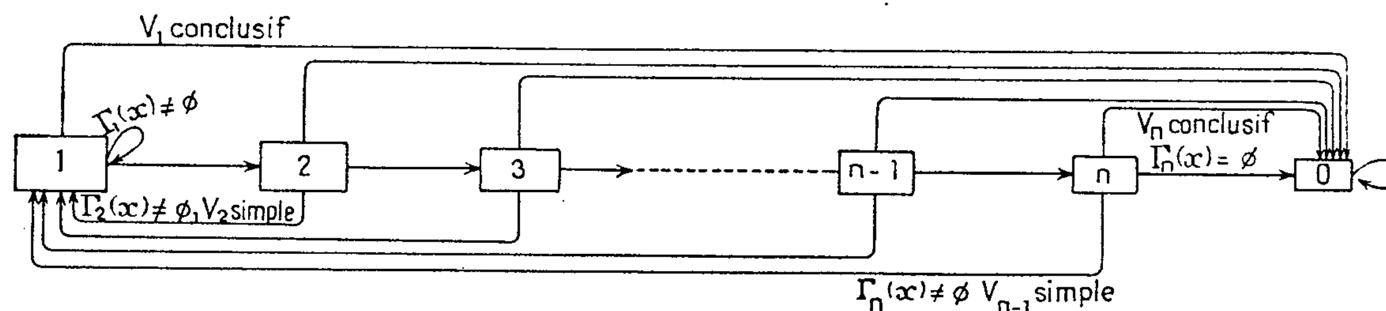
On peut alors associer à $\mathfrak{A}$ une machine (8) $\Sigma_{\mathfrak{A}}$ de la manière suivante. L'ensemble des états est l'ensemble $E_{\mathfrak{A}} = [0, n] \times M(S_{\mathfrak{A}})$. $\Sigma_{\mathfrak{A}}$ est une application de $E_{\mathfrak{A}}$ dans $E_{\mathfrak{A}}$ définie ainsi

$$\Sigma_{\mathfrak{A}}(i, x) = \begin{cases} (0, x) & \text{si } \Gamma_{\mathfrak{A},i}(x) = \emptyset \text{ et } i = 0 \text{ ou } i = n, \\ (i+1, x) & \text{si } \Gamma_{\mathfrak{A},i}(x) = \emptyset \text{ et } i \neq 0 \text{ et } i \neq n, \\ (1, \Gamma_{\mathfrak{A},i}(x)) & \text{si } \Gamma_{\mathfrak{A},i}(x) \neq \emptyset \text{ et } v_i \text{ formule simple,} \\ (0, \Gamma_{\mathfrak{A},i}(x)) & \text{si } \Gamma_{\mathfrak{A},i}(x) \neq \emptyset \text{ et } v_i \text{ formule conclusive,} \end{cases}$$

La notation $\mathfrak{A}(x)$ pour $x \in M(S_{\mathfrak{A}})$ introduite dans [M] p. 51 et p. 58 n'a de sens que si la trajectoire de la machine partant de l'état initial $(1, x)$ aboutit (en un nombre fini de pas) a un état d'équilibre dont le i est nul et qui est alors désigné par $(0, \mathfrak{A}(x))$. En d'autres termes

$$\mathfrak{A}(x) = \begin{cases} \emptyset & \text{s'il n'existe pas } y \in M(S_{\mathfrak{A}}) \text{ tel que } (0, y) \in \overline{\Sigma}_{\mathfrak{A}}(1, x) \quad (^9), \\ y & \text{si } (0, y) \in \overline{\Sigma}_{\mathfrak{A}}(1, x). \end{cases}$$

Le diagramme d'aiguillage (10) de la machine $\Sigma_{\mathfrak{A}}$ est le suivant :



---

(5) Si $v_i \in M(S_{\mathfrak{A}}) \{\to\} M(S_{\mathfrak{A}})$ on dit que v_i est une formule simple;
si $v_i \in M(S_{\mathfrak{A}}) \{\to\cdot\} M(S_{\mathfrak{A}})$ on dit que v_i est une formule conclusive. *Cf.* [M], p. 56.

(6) C'est-à-dire, v_{i_1} n'apparaît pas dans x. *Cf.* [M], p. 25 et suiv.

(7) C'est-à-dire, $\Gamma_{\mathfrak{A},i}(x)$ est le résultat de substitution de v_{i_2} à v_{i_1} à la première occurrence de v_{i_1} dans x.

(8) *Voir* J. Riguet, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 425.

(9) $\overline{}$ désigne la fermeture transitive d'une relation binaire.

(10) L'emploi des diagrammes d'aiguillages a été introduit par V. von Neumann dans son cours sur le codage ou la programmation des machines. Princeton 1947-1949,

Toute trajectoire de la machine est un revêtement ([11]) de ce diagramme.

Dans un prochain travail, nous étudierons les rapports entre couplage des machines et construction d'algorithmes à partir d'algorithmes donnés ([12]).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une classe de fonctions analytiques univalentes.* Note de M. **Lubomir Tchakaloff**, présentée par M. Paul Montel.

Désignons par A_k des nombres positifs et par a_k des nombres complexes quelconques différents entre eux. Nous nous proposons d'abord de démontrer que la fonction rationnelle

$$f(z)=\sum_{k=1}^{n}\frac{A_k}{z-a_k} \tag{1}$$

est univalente au voisinage du point à l'infini. D'une façon plus précise, nous allons démontrer la proposition suivante :

Théorème I. — *Si le cercle* $|z-z_0|<R$ *contient tous les pôles de la fonction* (1), *cette fonction est univalente dans le domaine circulaire* $|z-z_0|>R\sqrt{2}$.

Nous faisons précéder la démonstration par un lemme dont voici l'énoncé :

Lemme. — *La partie réelle du produit* $(1-u)(1-v)$ *est positive si les nombres complexes* u *et* v *ont leurs modules plus petits que* $1/\sqrt{2}$.

En désignant par $\mathcal{R}z$ la partie réelle du nombre complexe z et par $\bar{z}$ son nombre conjugué, on a en effet

$$\begin{aligned}2\mathcal{R}(1-u)(1-v) &= (1-u)(1-v)+(1-\bar{u})(1-\bar{v})\\ &= 2-u-v-\bar{u}-\bar{v}+uv+\overline{uv}\\ &= (1-u-\bar{v})(1-\bar{u}-v)+1-u\bar{u}-v\bar{v}\\ &= |1-u-\bar{v}|^2+1-|u|^2-|v|^2>0,\end{aligned}$$

puisque $|u|^2<1/2$, $|v|^2<1/2$.

Observons que l'inégalité $\mathcal{R}(1-u)(1-v)>0$ est équivalente à

$$\mathcal{R}\frac{1}{(1-u)(1-v)}>0.$$

Pour démontrer le théorème I, nous désignerons par z et z' deux nombres complexes tels que

$$|z-z_0|>R\sqrt{2},\qquad |z'-z_0|>R\sqrt{2},\qquad z\neq z'.$$

([11]) Le concept de revêtement d'une relation binaire a été introduit dans J. Riguet, *Fondements de la théorie des relations binaires* (*Thèse*, Paris, 1951), où il avait été désigné par « recouvrement ».

([12]) *Cf.* [M], chap. III.

La différence $f(z') - f(z)$ est égale à

$$(2) \quad \sum_1^n A_k\left(\frac{1}{z'-a_k} - \frac{1}{z-a_k}\right) = (z-z')\sum_1^n \frac{A_k}{(z-a_k)(z'-a_k)}$$

$$= \frac{z-z'}{(z-z_0)(z'-z_0)} \sum_1^n \frac{A_k}{\left(1-\frac{a_k-z_0}{z-z_0}\right)\left(1-\frac{a_k-z_0}{z'-z_0}\right)}.$$

Par hypothèse on a

$$|a_k - z_0| \leqq R, \qquad |z-z_0| > R\sqrt{2}, \qquad |z'-z_0| > R\sqrt{2}$$

c'est-à-dire

$$\left|\frac{a_k-z_0}{z-z_0}\right| < \frac{1}{2}\sqrt{2}, \qquad \left|\frac{a_k-z_0}{z'-z_0}\right| < \frac{1}{2}\sqrt{2},$$

$$\mathcal{R}\left(1-\frac{a_k-z_0}{z-z_0}\right)\left(1-\frac{a_k-z_0}{z'-z_0}\right) > 0,$$

ce qui prouve, d'après le lemme, que tous les termes de la somme du dernier membre de (1) ont leurs parties réelles positives. Donc la valeur numérique de l'expression (2) est différente de zéro. C. Q. F. D.

On pourrait se demander s'il est possible dans le cas général de remplacer le nombre $R\sqrt{2}$ dans l'énoncé du théorème I par un nombre plus petit. Il est facile de se convaincre sur un exemple que la réponse est négative. Considérons en effet la fonction rationnelle $f(z) = [1/(z-\alpha)] + [1/(z-\beta)]$, α et β désignant les zéros du trinome $z^2 - \sqrt{2}z + 1$ et posons $z_0 = 0$, $R = 1$. La dérivée $f'(z) = [-2z(z-\sqrt{2})/(z^2-\sqrt{2}z+1)^2]$ s'annule évidemment pour $z = \sqrt{2}$ et par suite la fonction $f(z)$ n'est pas univalente au voisinage de ce point. Donc le théorème I n'est pas exact si l'on remplace le domaine circulaire $|z| > \sqrt{2}$ par un domaine plus étendu contenant à son intérieur le point $\sqrt{2}$.

La même méthode permet de démontrer les résultats suivants pour les fonctions

$$g(z) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\varphi(t)\,dt}{z-e^{it}}, \qquad h(z) = \int_{-1}^{1} \frac{d\alpha(t)}{z-t}.$$

1° La fonction $g(z) = \int_{-\pi}^{\pi} [\varphi(t)\,dt]/(z-e^{it})$ est univalente dans le domaine $|z| > \sqrt{2}$ si la fonction $\varphi(t)$ est positive dans l'intervalle $-\pi \leqq t \leqq \pi$. On a en effet, pour $|z| > \sqrt{2}$, $|z'| > \sqrt{2}$, $z \neq z'$,

$$\frac{g(z')-g(z)}{zz'(z-z')} = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\varphi(t)\,dt}{\left(1-\frac{e^{it}}{z}\right)\left(1-\frac{e^{it}}{z'}\right)} \neq 0,$$

puisque la partie réelle de la fonction sous le signe $\int$ est positive. En dévelop-

pant $g(z)$ suivant les puissances de $1/z$ et en remplaçant $1/z$ par z, on en conclut que la série entière $\sum_0^\infty c_n z^{n+1}$ dont les coefficients sont les constantes de Fourier $c_n=(1/\pi)\int_{-\pi}^{\pi}\varphi(t)\,e^{int}\,dt$ représente une fonction univalente dans le cercle $|z|<1/\sqrt{2}$.

2° $\alpha(t)$ désignant une fonction bornée, non décroissante et possédant au moins un point de croissance dans l'intervalle $-1\leqq t\leqq 1$, on démontre de même que la fonction $\int_{-1}^{1}[d\alpha(t)]/(z-t)$ est univalente dans le domaine circulaire $|z|>\sqrt{2}$ et que la série entière $\sum_0^\infty z^{n+1}\int_{-1}^{1}t^n\,d\alpha(t)$ représente une fonction univalente dans le cercle $|z|<1/\sqrt{2}$.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur une méthode de résolution des systèmes d'équations algébriques linéaires.* Note (*) de M. **Petar Madić**, présentée par M. Léopold Escande.

On connaît plusieurs méthodes spéciales de résolution des systèmes mal conditionnés [1], mais elles ne sont pas efficaces dans les cas difficiles. La méthode proposée ici évite toutes les divisions responsables des grandes erreurs.

Au cours du procédé de résolution d'un système d'ordre n suivant la méthode proposée, on rencontre les systèmes auxiliaires d'ordre 1 à n et les systèmes intermédiaires d'ordre 1 à $n-1$, ce qui nous conduit à introduire la notation suivante :

$$(1)\qquad \sum_{j=1}^{r} a_{i,j}\,\chi_{j,s}^{(r)}=b_{i,s}\qquad (i=1,\,2,\,\ldots,\,r),$$

où (1) représente : pour $r<s$ le système intermédiaire d'ordre r, pour $r=s$ le système auxiliaire d'ordre s et pour $r=n$, $s=n+1$ le système donné, qui est représenté par

$$(2)\qquad \sum_{j=1}^{n} a_{i,j}\,\chi_{j,n+1}^{(n)}=b_{i,n+1}\qquad (i=1,\,2,\,\ldots,\,n).$$

1. On suppose que les mineurs principaux et le déterminant de (2) sont différents de zéro. Les solutions de (2) représentent les coordonnées du point $M^{(n)}$ dans l'espace E_n. En supprimant la dernière équation et en posant

(*) Séance du 9 janvier 1956.

(1) J. Morris, *Philos. Mag.*, (7), 36, 1946, p. 106; C. Lanczos, *J. Research*, N. B. S., 49, 1952, p. 33.

$\chi_{n,n+1}^{(n-1)} = \xi_{n,n+1}^{(n-1)}$ on obtient le système

$$(3) \qquad \sum_{j=1}^{n-1} a_{i,j}\chi_{j,n+1}^{(n-1)} = b_{i,n+1} - a_{i,n}\xi_{n,n+1}^{(n-1)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-1)$$

que nous appelons le système intermédiaire. Les solutions de (3) et $\xi_{n,n+1}^{(n-1)}$ déterminent un point $M^{(n-1)}$, dont les coordonnées, introduites dans l'équation supprimée donnent

$$(4) \qquad \varepsilon_{n+1}^{(n)} = b_{n,n+1} - a_{n,n}\xi_{n,n+1}^{(n-1)} - \sum_{j=1}^{n-1} a_{n,j}\chi_{j,n+1}^{(n-1)},$$

$\varepsilon_{n+1}^{(n)}$ est proportionnel à la distance $d_{n+1}^{(n)}$ entre $M^{(n-1)}$ et l'hyperplan P, défini par l'équation supprimée.

D'autre part, construisons le système

$$(5) \qquad \sum_{j=1}^{n} a_{i,j}\chi_{j,n}^{(n)} = b_{i,n} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

que nous appelons le système auxiliaire. Les $\chi_{j,n}^{(n)}$ sont arbitrairement choisis. Le procédé appliqué à (2) nous donne ici :

$$(6) \qquad \sum_{j=1}^{n-1} a_{i,j}\chi_{j,n}^{(n-1)} = b_{i,n} - a_{i,n}\xi_{n,n}^{(n-1)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-1)$$

$$(7) \qquad \varepsilon_{n}^{(n)} = b_{i,n} - a_{n,n}\xi_{n,n}^{(n-1)} - \sum_{j,n}^{n-1} a_{n,j}\chi_{j,n}^{(n-1)}.$$

La distance $\overline{M^{(n)}M^{(n-1)}}$, sa projection sur l'hyperplan P et d_{n+1}^{n} forment un triangle. Un autre correspond aux grandeurs homologues du système (5). Ces deux triangles étant semblables, on obtient

$$(8) \qquad \frac{\chi_{j,n+1}^{(n)} - \chi_{j,n+1}^{(n-1)}}{\chi_{j,n}^{(n)} - \chi_{j,n}^{(n-1)}} = \frac{\chi_{n,n+1}^{(n)} - \xi_{n,n+1}^{(n-1)}}{\chi_{n,n}^{(n)} - \xi_{n,n}^{(n-1)}} = \frac{\varepsilon_{n+1}^{(n)}}{\varepsilon_{n}^{(n)}} \qquad (j = 1, 2, \ldots, n-1).$$

Grâce à (8) et choisissant les valeurs convenables : $\chi_{n,n}^{(n)} = 1$ et $\xi_{n,n+1}^{(n-1)} = \xi_{n,n}^{(n-1)} = \chi_{j,n}^{(n)} = 0$ les solutions de (2) se mettent sous la forme :

$$(9) \qquad \chi_{n,n+1}^{(n)} = \frac{\varepsilon_{n+1}^{(n)}}{\varepsilon_{n}^{(n)}}; \qquad \chi_{j,n+1}^{(n)} = \chi_{j,n+1}^{(n-1)} - \chi_{n,n+1}^{(n)}\chi_{j,n}^{(n-1)} \qquad (j, 1, 2, \ldots, n-1).$$

Si $\chi_{j,n+1}^{(n-1)}$ et $\chi_{j,n}^{(n-1)}$ étaient connus, la solution de (2) s'obtiendrait directement de (4), (7) et (9). Cependant, on peut chercher $\chi_{j,n+1}^{(n+1)}$ et $\chi_{j,n}^{(n-1)}$ en appliquant le même procédé aux systèmes (3) et (6). En continuant ainsi, on est ramené à la résolution de n systèmes intermédiaires et d'un système auxiliaire tous d'ordre 1. Les solutions de ces systèmes étant évidentes, on obtient aisément la solution de (2) par récurrence.

2. Si $\chi_{j,n+1}^{(n-1)}$ et $\chi_{j,n}^{(n-1)}$ était obtenu sous la forme $\chi_{j,n+1}^{(n-1)} = D_{j,n+1}^{(n-1)}/D_{n-1,n-1}^{n-1}$ et $\chi_{j,n}^{(n-1)} = D_{j\,n}^{(n-1)}/D_{n-1,n-1}^{(n-1)} - D_{j,n+1}^{(n-1)}$, $D_{j,n}^{(n-1)}$ et $D_{n-1,n-1}^{(n-1)}$ étant les déterminants correspondants dans la formule de Cramer, la solution deviendrait d'après (4), (7) et (9)

$$D_{n,n+1}^{(n)} = D_{n-1,n-1}^{(n-1)}\,\varepsilon_{n+1}^{(n)}, \tag{10}$$

$$D_{n,n}^{(n)} = D_{n-1,n-1}^{(n-1)}\,\varepsilon_{n}^{(n)}, \tag{11}$$

$$D_{j,n+1}^{(n)} = \frac{D_{n,n}^{(n)}\,D_{j,n+1}^{(n-1)} - D_{n,n+1}^{(n)}\,D_{j,n}^{(n-1)}}{D_{n-1,n-1}^{(n-1)}}. \tag{12}$$

Par conséquent si l'on connaît les déterminants figurant dans les solutions de (3) et (6), on obtient grâce à (10), (11) et (12) les déterminants correspondants du système (2). Le même raisonnement nous amène à une équation à une inconnue, dont la solution est évidemment donnée sous la forme

$$\chi_{1,n+1}^{(1)} = \frac{b_{1,n+1}}{a_{1,1}} = \frac{D_{1,n+1}^{(1)}}{D_{1,1}^{(1)}}.$$

Les déterminants figurant dans les solutions des systèmes intermédiaires et ceux du système donné s'obtiennent par récurrence.

Il est important de remarquer que $D_{j,n+1}^{(n)}$ est nécessairement un nombre rationnel chaque fois que les $a_{i,j}$ et les $b_{i,n+1}$ sont eux-mêmes rationnels. La division dans (12) s'effectue donc sans reste. Il en est de même pour toutes les autres divisions apparaissant au cours du procédé de résolution. C'est là la raison principale pour laquelle la méthode proposée s'applique avantageusement aux systèmes mal conditionnés.

ANALYSE HARMONIQUE. — *Calcul graphique d'un produit de composition.*

Note de M. **Gaston Laville**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note antérieure [1] nous avons annoncé la publication d'une méthode graphique de calcul d'un produit de composition rencontré au cours de l'étalonnage expérimental d'un microcalorimètre Calvet.

Ce produit porte sur deux fonctions : l'une $f(t)$ caractéristique du calorimètre, l'autre $\psi'(t)$ arbitraire et dépendant des conditions extérieures. Ce genre de produit se rencontre constamment dans les problèmes de propagation et particulièrement dans l'étude expérimentale d'un système linéaire comportant une entrée et une sortie pour lequel le problème fondamental consiste à déterminer la réponse à la sortie qui correspond à une excitation donnée à l'entrée.

Ce problème, nous l'avons montré sur l'exemple très complexe, d'un appa-

---

(1) G. Laville, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1195.

reillage de l'industrie chimique (²), peut se résoudre sans connaître la constitution du système, pourvu qu'on soit assuré par ailleurs qu'il est bien linéaire. Tout se résume à connaître la fonction $U'(t)$ qui serait la réponse à la sortie correspondant à l'excitation $Y'(t)$ (impulsion-unité d'Heaviside) si l'on pouvait appliquer réellement celle-ci à l'entrée du système.

Cette fonction $U'(t)$ s'obtient facilement par voie expérimentale en appliquant réellement à l'entrée une excitation arbitraire que l'on enregistre et en relevant la réponse correspondante. A partir de ces deux courbes des calculs graphiques simples permettent de construire la courbe $U'(t)$.

La réponse à une excitation donnée $g(t)$ est alors fournie par le produit de composition $\int_0^t U'(\lambda)\, g(t-\lambda)\, d\lambda$ qui est bien du type envisagé plus haut, car $U'(t)$ est une fonction caractéristique du système, tandis que $g(t)$ est une fonction arbitraire.

La courbe $U'(t)$ résume à elle seule tout le système dont elle constitue comme le dossier qu'on doit pouvoir utiliser indéfiniment à volonté sans qu'il s'altère par l'usage.

Une méthode de calcul graphique de ce genre de produits de composition doit donc tenir compte de cette obligation. On en a proposé — et de très élégantes (³) — qui permettent bien le calcul complet des produits $\int_0^t f(\lambda) g(t-\lambda)\, d\lambda$. Toutefois, elles ne satisfont à la condition précédente qu'au prix d'une complication graphique qui est le report sur une même feuille de papier des deux courbes $f(t)$ et $g(t)$. De plus, comme elles utilisent des triangles semblables, des parallèles et des renvois d'équerre, elles conduisent à des tracés qui sortent parfois de l'épure. Enfin, le dessin se trouve rapidement encombré par un réseau de lignes de construction qui risque d'amener des confusions et des erreurs.

Dans la méthode que nous proposons, les courbes $f(t)$ et $g(t)$ sont tracées sur deux feuilles séparées de papier transparent sur lesquelles aucun tracé ne sera effectué. Ces courbes pourront donc servir indéfiniment.

Pour construire le produit $\int_0^t f(\lambda) g(t-\lambda)\, d\lambda$ on retourne l'une des deux feuilles et on l'applique sur l'autre de façon que les deux axes des t se chevauchent, les origines des deux courbes étant écartées de la longueur qui représente t mesuré indifféremment sur l'un ou l'autre axe (*fig.* 1). On multiplie les ordonnées des deux courbes qui correspondent aux mêmes abscisses

(²) G. LAVILLE, *La régulation automatique des appareillages de l'Industrie Chimique*, Cours-Conférence, Centre de Perfectionnement technique, 20 juin 1953.

(³) M. PARODI, *Applications physiques de la transformation de Laplace*, C. N. R. S., p. 173.

et l'on porte ces produits en ordonnées sur une feuille de papier auxiliaire. On intègre enfin la courbe obtenue par la méthode de Massau d'où le produit relatif à T cherché.

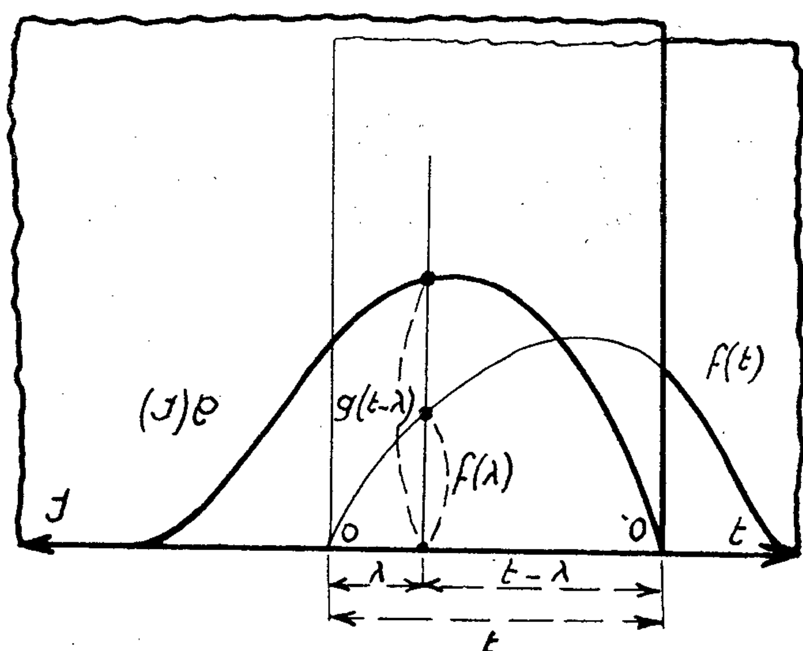


Fig 1

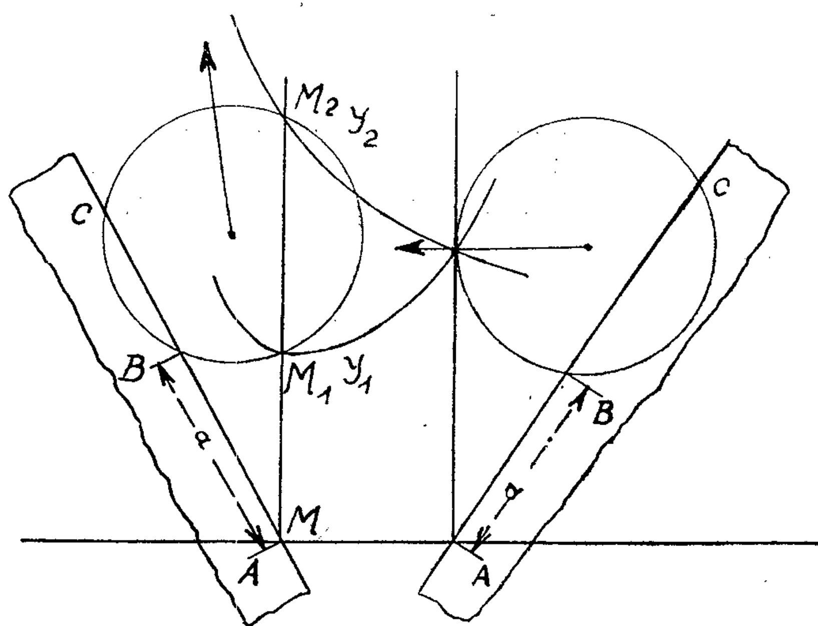


Fig 2

Les multiplications d'ordonnées s'obtiennent par la construction de la figure 2. Dans une collection de cercles tracés à l'avance sur des feuilles transparentes on en choisit un que l'on pose sur la feuille où sont tracées les deux courbes y_1 et y_2 de façon qu'il passe par les points M_1 et M_2 et on le fixe provisoirement à l'aide d'un plomb ou d'une punaise à trois pointes. On prend ensuite une règle en papier sur laquelle on a marqué deux points A et B distants d'une longueur a connue et on l'applique sur la feuille de façon que A coïncide avec le point M et que B se trouve sur le cercle. La règle coupe alors le cercle en un deuxième point C et la longueur AC représente le produit cherché à l'échelle a. Pour les points où les courbes se coupent, on précise la position du cercle grâce à un rayon tracé à l'avance et qu'on rend parallèle à l'axe des abscisses (*fig.* 2, à droite). Cette construction ne comportant pas de tracés est très rapide. Utilisant des cercles et des droites se coupant sous des angles qu'on peut rendre notables par le choix convenable des cercles, elle est également très précise. Avec des échelles suffisamment grandes et une planche à dessin de dimensions convenables, on approche facilement de la précision relative de 1/1000e.

Ces méthodes graphiques ne sont donc pas, comme on le pense communément, des procédés commodes et rapides pour obtenir des approximations grossières mais des méthodes de calcul dont la précision correspond à celle des bonnes expériences courantes de la physique.

La méthode de multiplication permet d'obtenir très rapidement les coefficients d'une série de Fourier. L'une des courbes se réduit à un quart de sinusoïde tracé sur papier transparent qu'on peut disposer par retournements de quatre façons différentes.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur le second théorème limite du calcul des probabilités.* Note de M. **Daniel Dugué**, présentée par M. Georges Darmois.

Énoncé d'une forme du théorème central limite faisant intervenir l'ensemble des lois des plus grandes et plus petites valeurs (suite de travaux de M. Feller et P. Lévy). Exemple d'une convergence où les variables initiales n'ont pas de moments du second ordre.

Bien des formes ont été données à ce théorème fondamental depuis l'énoncé de Laplace qui ne précisait pas les conditions d'application. M. Loève, qui a exposé remarquablement cette question dans son traité récent, a pu lui donner le nom de « théorème Protée ». On doit à M. Paul Lévy et à M. Feller des résultats très importants sur ce problème. Je crois nouvelle la forme sous laquelle je le présente dans cette Note. La démonstration utilise une inégalité fondamentale de M. Paul Lévy dont une des nombreuses applications permet de relier la probabilité pour que la plus grande valeur d'une suite de variables aléatoires indépendantes soit inférieure à une quantité donnée, à la concentration (introduite par M. Paul Lévy) de la somme de ces variables. On a ainsi :

Théorème. — $\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2, \ldots, \mathrm{X}_n$ *étant indépendantes, pour que la loi de* $(\mathrm{X}_1+\ldots+\mathrm{X}_1)/\sqrt{n}$ *tende vers une loi limite dont la fonction caractéristique est* $e^{\psi(t)}$, *il est nécessaire et suffisant que :*

1° *Étant donné* ε *arbitrairement petit, on puisse trouver* $\mathrm{M}(\varepsilon)$ *et* N *tels que*

$$\sum_{i=1}^{n} \{ 1 - \mathrm{F}_i(\sqrt{n}\,\mathrm{M}(\varepsilon)) + \mathrm{F}_i(-\sqrt{n}\,\mathrm{M}(\varepsilon)) \} < \varepsilon \qquad \text{pour tout } n > \mathrm{N}.$$

2° *On ait pour tout t :*

$$\lim_{n=\infty} \sum_{i=n}^{n} \int_{-\sqrt{n}\,\mathrm{M}_n}^{+\sqrt{n}\,\mathrm{M}_n} \left(e^{\frac{it}{\sqrt{n}}x} - 1 \right) d\mathrm{F}_i(x) = \psi(t),$$

M_n étant une suite de nombres tendant vers l'infini et $\mathrm{F}_i(x)$ la loi de probabilité totale de la variable X_i (dans le cas de la loi de Laplace-Gauss comme dans le cas où la fonction caractéristique est analytique autour de l'origine il suffit que la convergence soit assurée dans un intervalle contenant l'origine).

La première condition de l'énoncé du théorème a la forme équivalente suivante : M_n et m_n *étant les plus grandes et les plus petites valeurs des n variables aléatoires* $\mathrm{X}_1, \ldots, \mathrm{X}_n$, $\mathrm{M}_n/\sqrt{n}$ *et* $m_n/\sqrt{n}$ *sont des variables bornées en loi* (c'est-à-dire que la borne inférieure et la borne supérieure des lois de $\mathrm{M}_n/\sqrt{n}$ et $m_n/\sqrt{n}$ sont des lois de probabilité). M. Paul Lévy avait insisté sur le rôle des plus grandes valeurs dans un Mémoire publié en 1935.

La première condition étant remplie, il suffit pour que la convergence vers la loi de Laplace-Gauss soit assurée que l'on ait :

$$(a)\qquad \lim_{n=\infty}\frac{1}{\sqrt{n}}\sum_{i=1}^{n}\int_{-\sqrt{n}\,M_n}^{+\sqrt{n}\,M_n} x\,dF_i(x)=m,$$

$$(b)\qquad \lim_{n=\infty}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\int_{-\sqrt{n}\,M_n}^{+\sqrt{n}\,M_n} x^2\,dF_i(x)=\sigma^2,$$

$$(c)\qquad \lim_{n=\infty}\frac{1}{n^{\frac{3}{2}}}\sum_{i=1}^{n}\int_{-\sqrt{n}\,M_n}^{+\sqrt{n}\,M_n} |x|^3\,dF_i(x)=0$$

pour une suite quelconque $M_1, \ldots, M_n, \ldots$ tendant vers l'infini.

Mais ce n'est nullement nécessaire. Il ne semble pas d'ailleurs que l'on puisse aboutir à une condition nécessaire et suffisante en faisant intervenir les moments. L'exemple suivant le prouve : prenons la suite de variables indépendantes dont la fonction caractéristique pour la variable X_p est

$$\varphi_p(t)=\exp-|t|^{2-\frac{2}{p^{2p}}}.$$

Il est facile de voir que le produit $\varphi_1(t/\sqrt{n}), \ldots, \varphi_n(t/\sqrt{n})$ tend vers la fonction caractéristique de la loi de Gauss. Aucune variable n'a d'écart-type et il s'ensuit que pour cette suite de variables on a

$$\lim_{n=\infty}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\int_{-\sqrt{n}\,M_n}^{+\sqrt{n}\,M_n} x^2\,dF_i(x)=\infty$$

pour une certaine suite de valeurs $M_1, \ldots, M_n$ augmentant indéfiniment.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonction caractéristique de* $|X|$ *et de lois conditionnelles.* Note de M. **Maurice Girault**, présentée par M. Georges Darmois.

L'utilisation de distributions plus générales que les distributions de probabilité (finies ou non, réelles ou non) est très utile en calcul des probabilités. On peut ainsi exprimer des lois conditionnelles. En particulier si $\varphi(t)=A(t)+iB(t)$ est la fonction caractéristique d'une variable aléatoire X; la variable $|X|$ a pour fonction caractéristique :

$$\Phi(t)=A(t)-\frac{i}{\pi}\lim_{\substack{\varepsilon\to 0\\ U\to\infty}}\int_{-U}^{-\varepsilon}\int_{+\varepsilon}^{+U}\left[\frac{A(t+u)}{u}\,du\right].$$

1. Si $\varphi(t)=A(t)+iB(t)$ est la fonction caractéristique (f. c.) d'une variable X; on sait que la répartition symétrique de f. c. $A(t)$ donne à $|X|$ la même loi que la variable initiale.

Soit la distribution H dont la fonction marginale a pour partie réelle $I(u)$ avec

$$I(u) = 0 \quad \text{pour} \quad u \leq 0,$$
$$I(u) = 1 \quad \text{pour} \quad u > 0$$

et pour partie complexe $J(u)$ avec $dJ(u) = -(i/\pi)(du/u)$ pour $u \neq 0$, donc

$$H(u) = I(u) + J(u),$$

son noyau

$$h(x) = \int e^{iux}\, dH(u) \quad \text{vaut} + 2 \text{ pour } x > 0 \quad \text{et} \quad 0 \text{ pour } x < 0,$$

en vertu de la relation générale ([1])

$$\int \varphi(t+u)\, dH(u) = \int e^{itx} h(x)\, dF(x),$$

on voit que la variable $|X|$ a pour f. c. :

$$\Phi(t) = A(t) - \frac{i}{\pi} \int \frac{A(t+u)}{u}\, du.$$

Les intégrales précédentes doivent être prises comme suit

$$\lim_{\substack{\varepsilon \to \infty \\ U \to \infty}} \int_{-U}^{\varepsilon} + \int_{+\varepsilon}^{+U}.$$

2. Dans le même esprit on obtient facilement des f. c. de lois liées. Soit par exemple $\varphi(u, v)$ du couple (X, Y). Pour avoir la loi de Y lié par x on applique à Y le noyau constant égal à 1 sur $X = x$ et à X la distribution de masse 1 en $X = x$. Les réciproques sont la fonction e^{-iux} qu'on notera $dI(u)/du$ et la distribution $J(v)$ de masse $+1$ à l'origine. La distribution sur $X = x$ a pour f. c.

$$\Phi(u, v) = k \iint \varphi(u+t, v+r)\, dI(t)\, dJ(r)$$

et celle de Y seule est obtenue pour $u = 0$ soit

$$\Phi_{y|x}(v) = \frac{\int \varphi(t, v)\, e^{-itx}\, dt}{\int \varphi(t, 0)\, e^{-itx}\, dt}.$$

([1]) Voir *Thèse de doctorat*, n° 35, chap. V (Publications Institut Statistique, Université Paris, Vol. IV, fasc. IV, 1955).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Distances et normes sur les espaces de variables aléatoires*. Note de M. **A. J. Thomasian**, présentée par M. Georges Darmois.

Énoncé d'axiomes de compatibilité entre l'existence d'une norme ou d'une distance sur un espace de variables aléatoires et (respectivement) la convergence en probabilité ou la convergence presque sûre (extension de travaux de MM. Fréchet et Dugué).

Soit $\mathfrak{X}$ l'espace formé par l'ensemble des variables aléatoires réelles définies sur $(\Omega, \mathcal{A}, P)$, où P désigne une probabilité pour le corps de Borel $\mathcal{A}$ d'événements, et Ω est l'événement certain. M. M. Fréchet [1] a montré que la convergence presque certaine n'est en général pas compatible avec l'existence d'une distance sur $\mathfrak{X}$, mais que par contre il existe une distance sur $\mathfrak{X}$ telle que la convergence en distance est équivalente à la convergence en probabilité. M. D. Dugué [2] a montré ensuite que la convergence en probabilité n'est en général pas compatible avec l'existence d'une norme sur $\mathfrak{X}$. Les deux théorèmes ci-dessous contiennent et complètent ces résultats, en ce sens qu'ils donnent des conditions nécessaires et suffisantes de compatibilité.

Nous désignerons par f une fonction réelle sur l'espace $\mathfrak{X}$. Nous dirons que « la convergence en f » est équivalente à la convergence presque certaine (ou en probabilité) si une condition nécessaire et suffisante pour que la suite $\{X_n\}$ dans $\mathfrak{X}$ converge presque certainement (ou en probabilité) vers zéro est que la suite numérique $f(X_n)$ converge vers zéro. Le théorème 1 montre qu'il n'est en général pas possible de définir une fonction f telle que la « convergence en f » soit équivalente à la convergence presque certaine. Si une telle fonction existe, alors la convergence presque certaine est équivalente à la convergence en probabilité et réciproquement, de sorte qu'elle est compatible avec la distance $\int [|X-Y|/(1+|X-Y|)]\,dP$, par exemple.

Un événement A est un atome de $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ si la probabilité de tout événement contenu dans A est soit zéro, soit PA.

Théorème 1. — *Les quatre conditions suivantes relatives à* $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ *sont équivalentes :*

1° *Il existe une fonction f définie sur l'espace $\mathfrak{X}$ telle que la « convergence en f » est équivalente à la convergence presque certaine.*

2° *Toute suite $\{X_n\}$ dans $\mathfrak{X}$ qui converge en probabilité vers zéro converge presque certainement vers zéro.*

3° *Il existe une fonction f satisfaisant à 1° et telle que $d(X, Y) = f(X-Y)$ est une distance.*

---

(1) *Généralités sur les probabilités. Éléments aléatoires*, 1937.

(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1307.

4° Il existe un ensemble au plus dénombrable d'atomes disjoints dont la réunion est Ω.

THÉORÈME 2. — *Les trois conditions suivantes relatives à* $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ *sont équivalentes :*

1° Il existe une fonction f définie sur l'espace $\mathfrak{X}$ *telle que la « convergence en f » est équivalente à la convergence en probabilité et telle que* $|f(cI_A)| = |c| \cdot |f(I_A)|$, ($I_A$ *est la fonction caractéristique de* $A \in \mathcal{A}$), *pour tout nombre réel c et tout événement* A.

2° Il existe une norme f définie sur l'espace $\mathfrak{X}$ *telle que la « convergence en f » est équivalente à la convergence en probabilité.*

3° Il existe un ensemble fini d'atomes disjoints dont la réunion est Ω.

Remarque. — Si Ω est l'intervalle $(0, 1)$ et si $\mathcal{A}$ est formé de tous les ensembles dénombrables dans Ω et de leurs compléments, la probabilité d'un événement A étant sa mesure de Lebesgue, il n'existe aucun ensemble dénombrable d'événements qui engendre le corps de Borel $\mathcal{A}$. Néanmoins la condition 3° du théorème 1 est remplie.

Remarque de M. GEORGES DARMOIS, *sur la Note précédente.*

M. Dugué, à qui M. Loeve avait envoyé cette Note, me fait observer que les démonstrations de M. Thomasian vont, sur un certain point, plus loin qu'il ne l'indique.

En particulier, elle permettent d'établir l'incompatibilité avec l'existence d'un écart d'une convergence presque certaine, différente de la convergence en probabilité.

M. Dugué reviendra ultérieurement plus en détail sur cette question.

MÉCANIQUE. — *Quelques propriétés de l'équation caractéristique d'un système mécanique oscillant soumis à liaisons statiques.* Note (*) de M. **DANIEL RACHKOVITCH**, présentée par M. Henri Villat.

L'équation caractéristique d'un système holonome, conservatif et homogène peut être obtenue au moyen de la formule récurrente

$$(1) \qquad \Delta_n(\lambda) = |I - \lambda P| = (\lambda - 2p)\,\Delta_{n-1} - p^2\,\Delta_{n-2} = 0.$$

La matrice dynamique P est du type de Jacobi et $\det P \neq 0$. Les coefficients du $f(\lambda) = 0$ sont liés par les relations

$$(2) \qquad B_n^{(n)} = (1+\Delta)^{n-r}\,B_n^{(r)}, \qquad \text{où} \quad \Delta^k B_n^{(r)} = (-p)^r \sum_{s=0}^{k} (-1)^s \binom{k}{s} \binom{r+2k+1-2s}{r};$$

(*) Séance du 16 janvier 1956.

ils forment des séries de nombres avec les différences $\Delta^r = (-2p)^r = \text{const.}$, $\Delta^{r+1} = 0$; d'après cela il n'est pas nécessaire de développer (1) et alors

$$(3) \qquad f(\lambda) = \sum_{r=0}^{n} B_r \lambda^{n-r} = \sum_{r=0}^{n} (-1)^r \binom{2n-(r-1)}{r} p^r \lambda^{n-r} = 0.$$

Par la substitution $\lambda - 2p = \xi = (p^2/\eta) + \eta$, selon $\Delta_0 = 1$, $\Delta_1 = \xi$, on obtient les valeurs propres (facilement et graphiquement)

$$(4) \qquad \lambda_\nu = 4p\cos^2\frac{\nu\pi}{2(n+1)} = 2p\left(1+\cos\frac{\nu\pi}{n+1}\right) \qquad (\lambda_\nu > \lambda_{\nu+1};\ 0 < \lambda_\nu < 4p).$$

Le cas où dét. $P=0$, est la conséquence du précédent, parce que $\Delta_n^{(s)} = \Delta_{n-1} = 0$.
Des relations entre λ et B, on déduit les formules suivantes :

x.	$\Sigma C_r^n \cos^2\nu x$.	$\Pi \cos^2\nu x$.	$\Sigma C_r^n \cos 2\nu x$.	$\Pi \cos 2\nu x$.	Pour r (ou n).
$\frac{\pi}{2(n+1)}$ $(\nu = 1, \ldots, n)$	$\frac{1}{4^r}\binom{2n-(r-1)}{r}$	$\frac{n+1}{4^n}$	0	0	Impair
			$\frac{(-1)^{\frac{r}{2}}}{2^n}$	$\frac{(-1)^{\frac{n}{2}}}{2^n}$	Pair
$\frac{\pi}{2n}$ $(\nu = 1, \ldots, n-1)$	$\frac{1}{4^r}\binom{2n-(r+1)}{r}$ pour $n > r$	$\frac{n}{4^{n-1}}$	0	0	Impair
			$\frac{(-1)^{\frac{r}{2}}}{4^{\frac{r}{2}}}\binom{n-1-\frac{r}{2}}{\frac{r}{2}}$	$\frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{2^{n-1}}$	Pair

PHOTOÉLASTICITÉ. — *Les points singuliers en élasticité plane.*
Note (*) de M. **Georges Salet**, présentée par M. Émile-Georges Barrillon.

On sait que le réseau doublement orthogonal des courbes isostatiques présente divers aspects particuliers au voisinage des points singuliers (points où les deux contraintes principales sont égales). En prenant un point singulier comme origine des coordonnées et en supposant que les contraintes ont partout des valeurs finies on peut écrire

$$\nu_x - \nu_y = \sum_{i=1}^{i=\kappa} \varphi_i(xy),$$

$$\tau = \sum_{i=1}^{i=\kappa} \varphi'_i(xy),$$

en désignant par $\varphi_i(xy)$ un polynome homogène en x et y de degré i.

(*) Séance du 9 janvier 1956.

Le point singulier est généralement appelé d'ordre n si tous les polynomes φ_i et φ'_i sont identiquement nuls pour $i < n$.

Soit un point du premier ordre

$$\nu_x - \nu_y = ax + by + \varphi_2(xy) + \ldots,$$
$$\tau = a'x + b'_y + \varphi'_2(xy) + \ldots$$

Lorsque $ab' - ba' \neq 0$, l'aspect du réseau d'isostatiques au voisinage du point ne dépend que des termes du premier degré et se rattache à trois types classiques : point répulsif à trois axes, point attractif à un axe et point de rebroussement à trois et exceptionnellement deux axes en appelant « axes » les tangentes en O aux isostatiques passant par O.

Lorsque $ab' - ba' = 0$, l'aspect du réseau d'isostatiques au voisinage du point dépend des termes du second ordre qu'il est impossible de négliger. On obtient selon la valeur de ces termes toute une série de dispositions. J'appelle « attractorépulsifs du premier ordre » les points correspondants. Dans le cas général, le point attractorépulsif possède trois axes; un axe dit principal et deux axes rectangulaires. Il existe d'un côté du point une isostatique tangente à l'axe principal et une infinité du côté opposé (rebroussement simple).

Pour des valeurs particulières des coefficients, on peut obtenir des points attractorépulsifs à trois axes et double rebroussement, des points à deux axes avec ou sans rebroussements, etc.

Aux termes du troisième ordre près, le réseau des isoclines au voisinage des points attractorépulsifs du premier ordre est formé d'un faisceau de coniques tangentes à l'axe principal.

Lorsque deux points du premier ordre du type classique se rapprochent indéfiniment, leur fusion donne naissance à un point attractorépulsif du premier ordre et non pas à un point du second ordre.

Les dispositions des isoclines et des isostatiques correspondant aux points attractorépulsifs sont effectivement rencontrées dans les études photoélastiques chaque fois que deux points singuliers du premier ordre de type classique sont suffisamment rapprochés pour que leur distinction s'avère impossible par les moyens optiques ordinaires.

La théorie montre que les mêmes types de points singuliers peuvent être observés dans les lamelles découpées utilisées en photoélasticité à trois dimensions (méthode du figeage) [1].

---

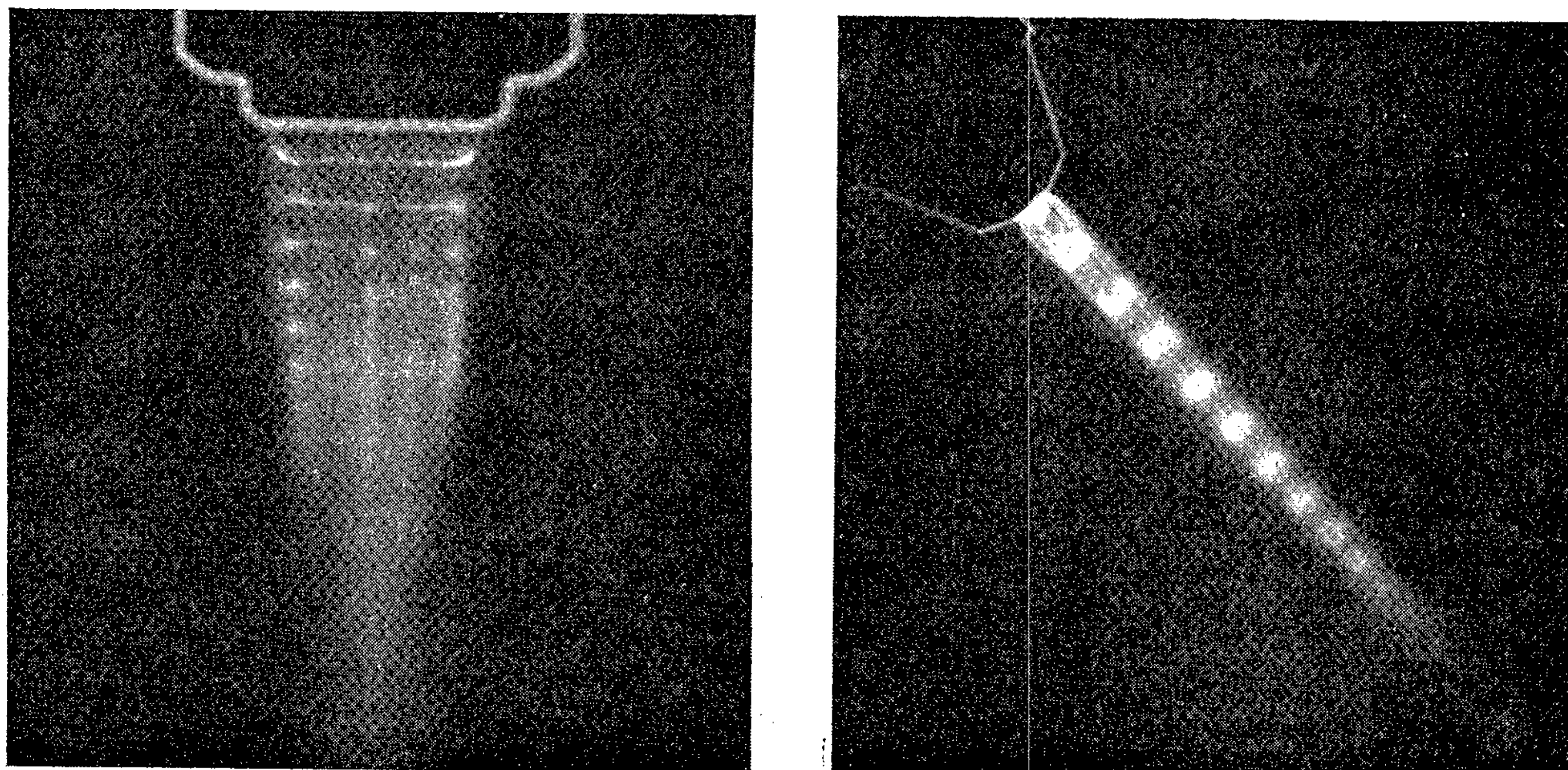
(1) Pour plus de détails, *voir* le Mémoire de même titre destiné à la Société Française des Mécaniciens.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application du contraste de phase à l'étude d'écoulements gazeux.* Note (*) de M. **Roger Bouyer**, présentée par M. Henri Villat.

Le contraste de phase s'adapte parfaitement à l'étude d'un écoulement gazeux de petite section, et de densité voisine de celle de l'atmosphère, qui matérialise un « objet de phase » : le déphasage est alors, en effet, petit vis-à-vis de la longueur d'onde. L'écoulement paraît plus clair ou plus sombre que le fond; avec une durée d'exposition donnant à ce fond une densité photographique correcte, on obtient des photographies dont le dépouillement au densitomètre conduit à des résultats quantitatifs.

L'expérience montre de plus que, lorsque le déphasage croît, la méthode conserve un grand intérêt comme procédé de visualisation, mais l'exploitation quantitative n'est alors plus praticable.

La partie centrale de l'appareil est un système symétrique, formé de deux objectifs L et L′ séparés par un intervalle d'air : tout phénomène aérodynamique dans cet intervalle équivaut à un défaut introduit dans le système optique.



L'équipement en contraste de phase consiste en un anneau A, éclairé, placé dans le plan focal de l'un des objectifs : on trouve son image A′ dans le plan focal de l'autre, où elle coïncide avec une lame de phase annulaire. Cette lame a été initialement construite pour permettre les variations continues du déphasage et de l'absorption. Cette première forme ayant permis de reconnaître qu'un déphasage fixe de $\pm \lambda/4$ suffisait dans tous

(*) Séance du 16 janvier 1956.

les cas, seule l'absorption variable a été conservée : elle est d'une grande utilité. On a, ainsi, pu construire un système contenant, en un seul groupe collé, un objectif O', la lame de phase proprement dite, et un polariseur qui en fait organiquement partie; l'objectif O' conjugue le plan-objet et le plan d'observation (plan focal d'un oculaire, ou plaque photographique).

Un système particulier a été établi pour obtenir, à partir d'une source de petite surface, un éclairage aussi efficace que possible de l'anneau A. L'usage de sources lumineuses diverses est prévu, en particulier celui de lampes à éclairs.

La monture de l'appareil, transportable, est formée de deux poutres tubulaires liées l'une à l'autre seulement par leur partie centrale. La coïncidence entre l'image de l'anneau A et la lame de phase n'est ainsi pas compromise par les manœuvres ou les changements qui interviennent, soit à la source, soit au système d'observation.

L'appareil a d'abord été employé à l'observation de jets d'air, dans l'air. Pour une section de 1 mm², le jet est visible à partir d'une pression dans le réservoir de l'ordre de 200 g/cm², le réservoir étant à la température ambiante. La pression a été portée ensuite jusqu'à 15 kg/cm², et les bonnes conditions de visualisation ont permis de suivre l'évolution du jet jusqu'aux régimes supersoniques.

La sensibilité limite a été recherchée à l'aide d'une dilution progressive de gaz dans l'air. Une veine de 1 mm² de section est encore bien visible, et a été photographiée, pour une densité de 0,96. L'extrême limite est atteinte pour la densité 0,98, mais on doit considérer comme inutilisables les images photographiques obtenues, par suite surtout des imperfections de surface des systèmes optiques employés. La densité 0,96 correspond à un déphasage de 120 Å, soit $\lambda/50$.

A l'aide de mélanges gazeux de densités échelonnées, et avec des veines de sections telles qu'on soit toujours dans le domaine d'application des données théoriques relatives au contraste de phase, c'est-à-dire pour des déphasages ne dépassant pas $\lambda/10$, une relation apparaît qui lie la densité du gaz au diagramme densitométrique relevé sur une section de la veine gazeuse.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Chronophotogrammétrie des champs de vitesses instationnaires*. Note (*) de M. **Gilles Batailler**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons adapté la chronophotographie d'écoulements, à l'aide de fines particules en suspension, à l'étude des champs de vitesses évolutifs.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

La technique expérimentale mise en œuvre fait appel aux circuits de retard basse tension permettant de réaliser un générateur de trois impulsions amorçant trois lampes à décharge au xénon. La triple exposition ainsi obtenue sur une même plaque photographique ponctue les trajectoires des particules solides et donne le champ des vitesses instantanées à partir de la connaissance des temps séparant les trois éclairs et du chemin élémentaire effectué par la particule. Le déclenchement du triple éclair peut se faire sans retard ou avec retard variable; des commutateurs permettent également de régler le retard entre éclairs afin d'adapter la chronophotographie à la rapidité d'évolution du phénomène. De plus, les trois éclairs ne sont pas équidistants, afin d'orienter les vitesses.

A titre d'exemple, nous avons étudié les champs de vitesses consécutifs à la mise en mouvement rectiligne d'une plaque plane, normale à l'axe du déplacement, par visualisation dans un plan médian.

Une première étude se rapporte au mouvement en chute libre. Les visualisations mettent en évidence l'évolution du champ des vitesses et les sillages sur les vingt premiers centimètres du parcours. Au départ de la plaque, nous retrouvons l'écoulement à potentiel; lorsque la vitesse croît, les singularités

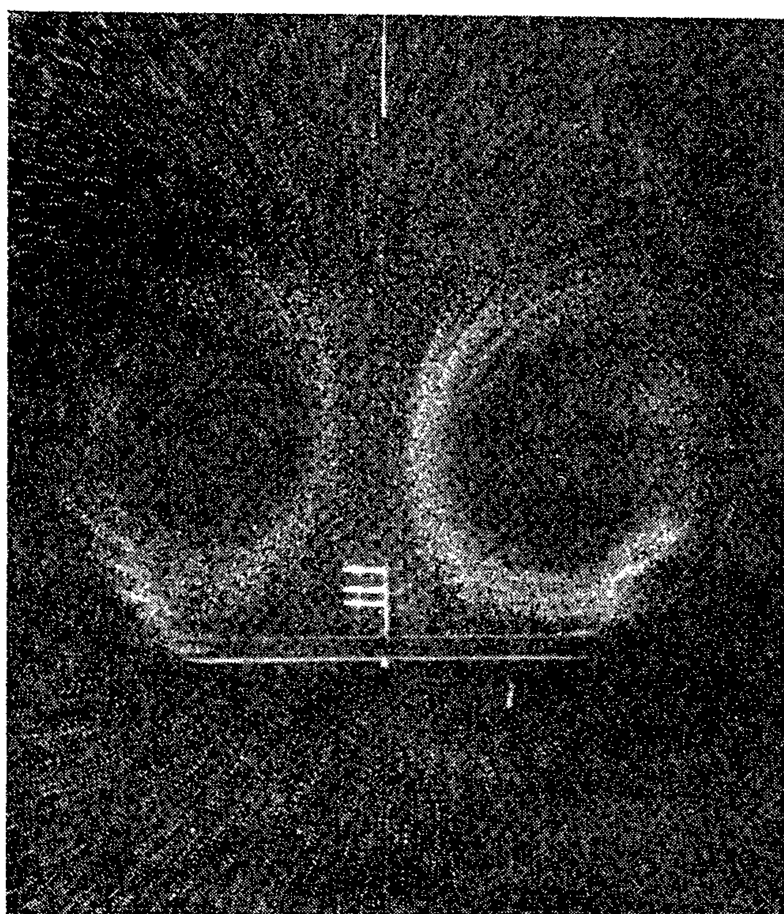


Fig. 1.

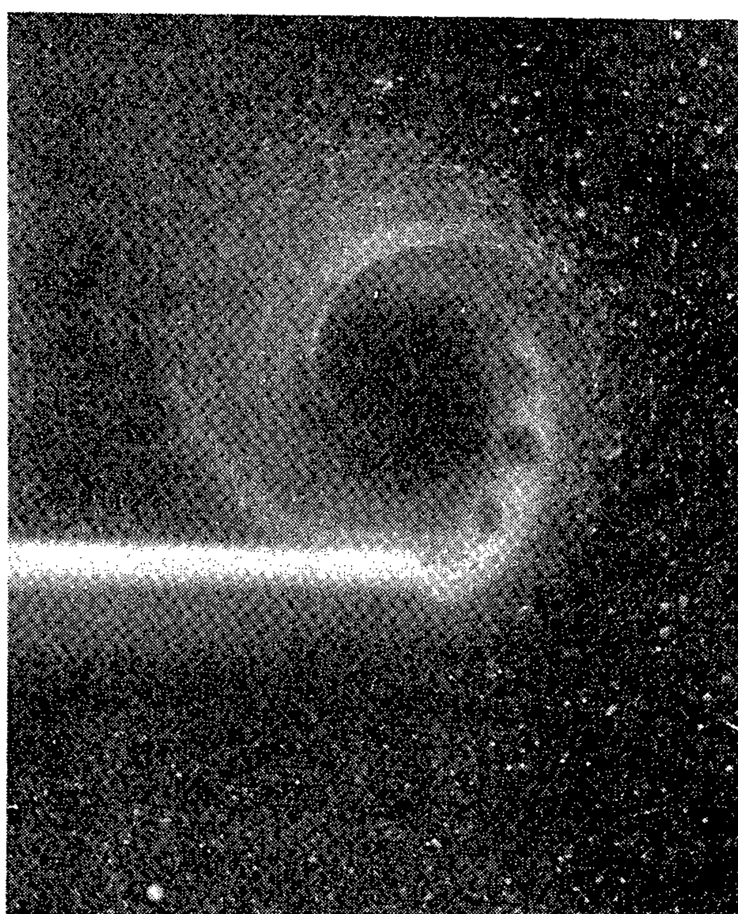


Fig. 2.

augmentent de volume tout en restant symétriques et attachées aux arêtes du plan en mouvement. Pour un nombre de Reynolds de 11 000 environ, les tourbillons se détachent symétriquement en gardant avec l'arête un lien vital d'éléments tourbillonnaires, amorce des lignes de jet. Pour un nombre de Reynolds de 16 000 environ, la symétrie est rompue. La figure 1 représente la phase des tourbillons symétriques.

Dans une deuxième étude, le demi-plan est mis en mouvement fortement accéléré. L'ampleur tourbillonnaire réduite permet d'observer le chaînon des tourbillons qui s'échappent du point de décollement sur l'arête de la plaque et viennent, après laminage, s'agglomérer au noyau central du tourbillon principal (*fig.* 2).

Les résultats théoriques sur l'étude du bilan dynamique d'un écoulement rotationnel (¹) nous ont permis, dans le cas de non-permanence du mouvement, d'évaluer directement la résistance $\vec{R}$ subie par la plaque. On a

$$R = \rho \frac{d\vec{I}}{dt},$$

avec

$$\vec{I} = -2\vec{z} \wedge \iint_D \overrightarrow{OM} \zeta \, d\sigma.$$

dans laquelle ζ représente l'intensité tourbillonnaire et M un point courant d'un contour (C) choisi de façon à ne pas couper les singularités.

Cette intégrale met en évidence la responsabilité des éléments tourbillonnaires et se transforme en deux intégrales de contour ne mettant en jeu que le champ des vitesses périphériques sur le contour C.

L'exploitation des résultats théoriques nous a conduit à une valeur de résistance environ deux fois plus grande que celle obtenue au même nombre de Reynolds en régime permanent dans le cas d'une plaque de 10 cm de largeur et pour un nombre de Reynolds moyen de 14000. Ce résultat un peu plus fort que ne le ferait prévoir le volume de sillage soumis à l'inertie, montre l'intérêt de la donnée expérimentale du champ des vitesses instantanées et de son évolution dans le temps.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur l'hypothèse de l'indépendance des phases* a priori *et la notion de probabilité de transition*. Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Considérons un système S couplé avec un milieu R (par exemple un spin nucléaire dans un liquide, soumis à un champ magnétique Zeeman et couplé à l'agitation thermique de molécules du liquide). L'hamiltonien total $\mathcal{H}$ relatif à S + R couplés pourra s'écrire

$$\mathcal{H} = H_S + H_C + H_R \tag{1}$$

H_S est relatif à S, ses niveaux, désignés par s, s', ... sont supposés discrets.

(¹) J. J. Moreau, *Bilan dynamique d'un écoulement rotationnel* (*Thèse de doct.*, décembre 1949, Paris).

H_R est relatif à R, ses niveaux, désignés par r, r', ... sont continus et en nombre infini. Nous supposerons ici que R agit comme un thermostat; sa capacité calorifique est donc infinie par rapport à celle de S. H_C est l'énergie de couplage entre S et R, nous supposons qu'on peut la traiter comme une perturbation relativement à H_S et H_R. A l'instant initial $t=0$, S se trouve écarté, par une excitation antérieure, de l'équilibre thermique avec R [1]. Nous étudions ici les échanges irréversibles d'énergie entre S et R [2]. Ceux-ci sont régis par les éléments diagonaux $(sr|\rho(t)|sr)$ de la matrice de densité puisque

$$\langle H_S(t)\rangle = \text{Trace de}\,[\rho(t)H_S] = \sum_{srs'r'} (sr|\rho(t)|s'r')(s|H_S|s)\,\delta_{ss'}\delta_{rr'}$$

$$= \sum_s \left\{ \sum_r (sr|\rho(t)|sr) \right\} (s|H_S|s), \qquad [\text{Trace de}\,\rho(t)=1].$$

2. On a

$$(2) \qquad \rho(t) = T(t)\,\rho(0)\,T^*(t) \qquad T(t) = e^{-i\mathcal{H}\frac{t}{\hbar}}$$

l'opérateur d'évolution $T(t)$ est donné au deuxième ordre en H_C par

$$(3) \quad T(t) = e^{-i(H_S+H_R)\frac{t}{\hbar}} \times \left[1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, e^{i(H_S+H_R)\frac{t'}{\hbar}} H_C\, e^{-i(H_R+H_S)\frac{t'}{\hbar}} - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t dt'\, e^{i(H_S+H_R)\frac{t'}{\hbar}} H_C\, e^{-i(H_S+H_R)\frac{t'}{\hbar}} \times \int_0^{t'} dt''\, e^{i(H_S+H_R)\frac{t''}{\hbar}} H_C\, e^{-i(H_S+H_R)\frac{t''}{\hbar}} \right].$$

Du fait que R est un thermostat à la température τ, il résulte qu'à chaque instant t

$$(sr|\rho(t)|s'r') = (s|\rho(t)|s')\,B(r)\,\delta_{rr'}$$

$B(r) = e^{-E_r/k\tau} \Big| \sum_r e^{-E_r/k\tau}$ étant le facteur de Boltzmann normalisé. On a

$$(4) \qquad (sr|\rho(t)|sr) = \sum_{s',s''} \left\{ \sum_{r'} (sr|T(t)|s'r')(s''r'|T^*(t)|sr)\,B(r') \right\} (s'|\rho(0)|s'').$$

Nous allons montrer que dans un grand nombre de cas, on peut négliger dans (4) les termes avec $s' \neq s''$ devant ceux pour lesquels $s'=s''$. De (3), on tire $(s \neq s')$, $s \neq s''$

$$(5) \qquad (sr|T(t)|s'r')(s''r'|T^*(t)|sr) = \frac{1}{\hbar^2}\,\frac{e^{i\omega_{sr,s'r'}t}-1}{\omega_{sr,s'r'}}\,\frac{e^{-i\omega_{sr,s''r'}t}-1}{\omega_{sr,s''r'}}\,(sr|H_C|s'r')(sr|H_C|s''r')^*$$

avec $\omega_{sr,s',r'} = (E_s + E_r - E_{s'} - E_{r'})|\hbar$ et $E_s = (s|H_S|s)$, $E_r = (r|H_R|r)$. (5) est

[1] J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1450.

[2] F. BLOCH, *The Dynamical Theory of Nuclear Induction*, C. E. R. N. 55-18.

valable pour $t \leqq t_0$, t_0 étant le temps au bout duquel le calcul de perturbation au deuxième ordre en H_C cesse d'être valable. Soit $\eta(\omega_r)\,d\omega_r$ le nombre de niveaux de H_R compris entre ω_r et $\omega_r + d\omega_r$. On a alors ($s \neq s'$; $s' \neq s''$; $s \neq s''$)

$$\begin{aligned}&\sum_{r'} (sr \,|\, T(t) \,|\, s'r')\,(s''r' \,|\, T^\star(t) \,|\, sr)\,B(r')\\ (6)\qquad &= \frac{\eta(\omega_{r'_1})}{\hbar^2}(sr \,|\, H_C \,|\, s'r'_1)\,(sr \,|\, H_C \,|\, s''r'_1)^\star B(r'_1)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{i\omega_{sr,s'r'}t}-1}{\omega_{sr,s'r'}}\,\frac{e^{-i\omega_{sr,s''r'}t}-1}{\omega_{sr,s''r'}}\,d\omega_{sr,s'r'}\\ &= \hbar^{-2}\eta(\omega_{r'_1})\,(sr \,|\, H_C \,|\, s'r'_1)\,(sr \,|\, H_C \,|\, s''r'_1)^\star B(r'_1)\,O(1)\,\omega_{s's''}^{-1}\end{aligned}$$

$O(1)$ est de l'ordre de l'unité, $\omega_{s's''} = E_{s'} - E_{s''}/\hbar$, $t \leqq t_0$, r'_1 est une « valeur » de r' comprise entre les deux valeurs de r' pour lesquelles $\omega_{sr,s'r'} = 0$ et $\omega_{sr,s''r'} = 0$. De même ($s \neq s'$)

$$(7)\qquad \sum_{r'} (sr \,|\, T(t) \,|\, s'r')\,(s'r' \,|\, T^\star(t) \,|\, sr)\,B(r') = 2\pi\hbar^{-2}\eta(\omega_{r'_2})\,|(sr \,|\, H_C \,|\, s'r'_2)|^2 B(r'_2)\,t$$

$t \leqq t_0$, r'_2 étant la « valeur » de r' pour laquelle $\omega_{sr,s'r'} = 0$. Les termes avec $s = s'$ ou $s = s''$ se discutent d'une façon analogue. Supposons que les séparations $\hbar\omega_{s's''}$ des divers niveaux de H_s ne soient pas plus grandes que $\hbar\Omega$ afin que les quantités $\eta(\omega_{r'_1})\,(sr \,|\, H_C \,|\, s'r'_1)\,(sr \,|\, H_C \,|\, s''r'_1)^\star B(r'_1)$ et $\eta(\omega_{r'_2})\,|(sr \,|\, H_C \,|\, s'r'_2)|^2 B(r'_2)$ soient d'ordres de grandeur comparables. Ω est donc une fréquence telle que les fonctions de r' considérées varient de façon appréciable lorsqu'on passe de $\omega_{r'}$ à $\omega_{r'} + \Omega$. Nous pouvons alors distinguer plusieurs cas :

a. Le couplage H_C est suffisamment faible pour que $t_0 \gg \omega_{s's''}^{-1}$, et l'on n'a pas $|(s' \,|\, \rho(0) \,|\, s'')| \gg (s' \,|\, \rho(0) \,|\, s')$. Au temps $t = t_0$, la quantité (6) est négligeable devant la quantité (7), d'où :

$$\begin{aligned}(8)\qquad &\sum_{r} (sr \,|\, \rho(t_0) \,|\, sr) = (s \,|\, \rho(t_0) \,|\, s)\\ &= \sum_{s'}\Big\{\sum_{r,r'} (sr \,|\, T(t_0) \,|\, s'r')\,(s'r' \,|\, T^\star(t_0) \,|\, sr)\,B(r')\Big\}(s' \,|\, \rho(0) \,|\, s')\end{aligned}$$

Seuls interviennent à droite dans (8) les éléments diagonaux $(s' \,|\, \rho(0) \,|\, s')$. Ce résultat est habituellement atteint en égalant arbitrairement à zéro les éléments non diagonaux de la matrice de densité (hypothèse de l'indépendance des phases *a priori*). Pourvu que les conditions *a*. soient satisfaites, on voit que cette hypothèse sur les phases *a priori* est inutile. En ce cas, (8) aurait pu être obtenu par la méthode des probabilités de transition. La probabilité de transition $s' \rightarrow s$ par unité de temps est égale à :

$$\begin{aligned}P_{s' \to s} &= \frac{1}{t_0}\sum_{r,r'} (sr \,|\, T(t_0) \,|\, s'r')\,(s'r' \,|\, T^\star(t_0) \,|\, sr)\,B(r')\\ &= 2\pi\hbar^{-2}\int \eta(\omega_r)\,\eta(\omega_{r'_2})\,|(sr \,|\, H_c \,|\, s'r'_2)|^2 B(r'_2)\,d\omega_r \qquad (\omega_{sr,s'r'_2} = 0).\end{aligned}$$

On vérifie que $P_{s' \to s} = P_{s \to s'}\, e^{\hbar\omega_{s's}/k\tau}$

b. On n'a pas $t_0 \geqslant \omega_{s's''}^{-1}$. C'est par exemple le cas d'un spin nucléaire fortement couplé au milieu de sorte que H_C n'est pas très petit devant H_S.

c. $|(s'|\rho(o)|s'')|$ est grand devant $(s'|\rho(o)|s')$.

d. $\hbar\omega_{s's''} > \hbar\Omega$. C'est par exemple le cas d'un spin nucléaire couplé aux mouvements très lents des molécules d'un liquide visqueux, c'est aussi le cas de la relaxation par semi-rotations lentes dans certains solides à basse température en résonance quadrupolaire.

Dans les cas *b*, *c* et *d*, la méthode des probabilités de transition cesse d'être valable. La relaxation énergétique dépend alors des phases initiales $(s'|\rho(o)|s'')$, elle n'est plus indépendante de la relaxation transversale (⁴).

MÉCANIQUE STATISTIQUE DES FLUIDES. — *Propriétés thermodynamiques et hydrodynamiques d'un fluide en équilibre dans un champ extérieur. Théorie de la condensation*. Note (*) de M. **Daniel Massignon**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'expression des fonctions de distribution d'un fluide en équilibre dans un champ extérieur est donnée. On en déduit la valeur de la pression thermodynamique locale, les dispersions de grandeurs hydrodynamiques locales et des relations thermodynamiques généralisant la relation de Smoluchovski-Einstein. Ces formules permettent d'étudier la condensation d'un gaz dans un champ extérieur.

1. Les lois de l'Hydrodynamique et de la Thermodynamique phénoménologiques peuvent être interprétées en Mécanique statistique comme des relations entre les valeurs moyennes, les dispersions ou les autres moments des lois de probabilité d'un petit nombre de grandeurs mécaniques (¹).

Quand l'énergie potentielle du système étudié est la somme des énergies Φ_k de ses corpuscules dans un champ extérieur et des énergies d'interaction φ_{kl} des couples (k, l), ces grandeurs mécaniques $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ sont aussi sommes de fonctions des coordonnées $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ d'un très petit nombre de corpuscules, $\Sigma A_1(k)$, $\Sigma\Sigma A_2(k, l)$, ... Pour un système de N corpuscules identiques, la valeur moyenne $\bar{A}$ de A dans l'état statistique f_N du système est alors :

$$\text{(1)} \qquad \bar{A} = (\Sigma A_1(k) + \Sigma\Sigma A_2(k, l) + \ldots | f_N) = (A_1 | f_1) + (A_2 | f_2) + \ldots.$$

Dans (1), $(A_s | f_s)$ est l'intégrale sur $\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{p}_s$ du produit par f_s de A_s et la *fonction de distribution* f_s, proportionnelle à la densité de probabilité dans l'espace des phases de s corpuscules, est normée à $N!/(N-s)!$.

2. Pour un système en équilibre statistique dans un champ extérieur, dont

(*) Séance du 4 janvier 1956.

(¹) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1280 et 1331 ; **241**, 1955, p. 1259 et 1381.

l'état est $f_N = \exp.\{-H/\varkappa T\}/Z_N$, où Z_N est la fonction de partition

$$(2) \qquad f_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{p}_s) = (2\pi m\varkappa T)^{\frac{3s}{2}} n_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s)\, e^{-\frac{\Sigma \mathbf{p}_i^2}{2m\varkappa T}}$$

où la fonction de distribution canonique n_s, proportionnelle à la densité de probabilité dans l'espace de configuration de s corpuscules, est

$$(3) \qquad \begin{cases} n_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s) = \dfrac{1}{(N-s)!\,Q_N} \displaystyle\int W_N(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_N)\, d\mathbf{q}_{s+1} \ldots d\mathbf{q}_N \\ W_N = \exp.\left\{ -\dfrac{2\Sigma\Phi_k + \Sigma\Sigma\varphi_{kl}}{2\varkappa T} \right\}, \qquad Q_N = \displaystyle\int W_N\, d\mathbf{q}_1 \ldots d\mathbf{q}_N = Z_N (2\pi m\varkappa T)^{-\frac{3N}{2}}. \end{cases}$$

Étendons au cas d'un fluide dans un champ extérieur la méthode employée par J. de Boer en l'absence de champ : il vient finalement ([2]) :

$$(4) \qquad n_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s) = \Sigma \frac{1}{l!} \int d\mathbf{q}_{s+1} \ldots d\mathbf{q}_{l+s-1}\, V_l^{(s)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_{l+s-1}) \prod_{k=1}^{l+s-1} \zeta(\mathbf{q}_k).$$

Dans (4), $\zeta(\mathbf{q}_k)$ et les *fonctions d'essaim* $V_l^{(s)}$ sont définies par :

$$(5) \qquad \begin{cases} \zeta(\mathbf{q}) = z \exp.\left\{ -\dfrac{\Phi(\mathbf{q})}{\varkappa T} \right\}, \qquad z = \left(\dfrac{Q_{N-1}}{Q_N} \right) = (2\pi m\varkappa T)^{-3} \exp.\left\{ \dfrac{\mu}{\varkappa T} \right\} \\ \displaystyle\sum_{r=s+1}^{l+s-1} \sum_{P} V_l^{(s)} W_{r-s-l+1}^0 = W_r^0, \qquad W_r^0 = \exp.\left\{ -\dfrac{1}{2\varkappa T} \Sigma\Sigma\varphi_{kl} \right\} \end{cases}$$

où z est l'activité, μ le potentiel chimique du fluide et où la sommation sur P est étendue aux $(r-s)!/(r-l-s+1)!\,(l-1)!$ permutations distinctes des positions $\mathbf{q}_{s+1}, \ldots, \mathbf{q}_{l+s-1}$ dans l'argument $V_l^{(s)} W_{r-s-l+1}^0$.

Les fonctions de distribution n_s (et, par suite, f_s) d'un fluide en équilibre dans un champ extérieur sont ainsi des séries selon les puissances croissantes de *l'activité* z ; en l'absence de champ, elles se réduisent à :

$$(6) \qquad n_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s) = \sum b_l^{(s)} z^{l+s-1}, \qquad b_l^{(s)} = \frac{1}{l!} \int d\mathbf{q}_{s+1} \ldots d\mathbf{q}_{l+s-1}\, V_l^{(s)}$$

où les $b_l^{(s)}$ sont les *intégrales d'essaim généralisées* de J. De Boer. On peut aussi ([2]) exprimer n_s en fonction de la *densité numérique* $n_1(\mathbf{q})$ en éliminant $\zeta(\mathbf{q})$ entre n_1 et n_s dans (4). Ces résultats s'étendent aux *mélanges*.

3. Supposons maintenant que l'énergie potentielle $\Phi(\mathbf{q})$ d'un corpuscule dans le champ extérieur ait une valeur Φ_I sensiblement constante dans une partie V_I du volume total V, de dimensions grandes devant la portée des interactions corpusculaires. Les formules (4) et (6) donnent, en fonction du paramètre ζ_I, la valeur de toutes les grandeurs thermodynamiques

([2]) *Voir* D. MASSIGNON, *Thèse*, juin 1955, Paris, *Mécanique statistique classique et quantique des fluides. Propriétés locales* (à paraître, Dunod, Paris).

locales [1], [2], par exemple celle de la *pression thermodynamique locale* $P_I = -\overline{\partial H(V_I)}/\partial V_I$,

$$(7) \qquad P_I = n_1(\zeta_1)\varkappa T - \frac{1}{6}\int 4\pi r^3 \Phi(r) n_2(r, \zeta_1)\, dr = \frac{\varkappa T}{V_I}\sum (\zeta_1)^l \int_V d\mathbf{q}_1\, b_l^{(1)}(\mathbf{q}_1)$$

Elles donnent aussi la valeur des grandeurs *hydrodynamiques*, par exemple les *dispersions* de la *densité d'impulsion* $\mathbf{J}$ (dont la valeur moyenne $\bar{\mathbf{J}} = 0$) de la *densité d'énergie* $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ et des termes diagonaux $\Pi_{\chi\chi}$ du tenseur *courant d'impulsion* (dont la valeur moyenne est la pression hydrostatique, égale à P_I) :

$$(8) \quad \begin{cases} \overline{(\Delta H)^2}(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2}\varkappa T + \Phi_I\right)^2 \frac{\overline{\Delta\rho^2}(\mathbf{R})}{m^2} + \frac{3(\varkappa T)}{2v}\frac{\bar{\rho}(\mathbf{R})}{m} + \Lambda \\ \overline{(\Delta \Pi)^2_{\chi\chi}}(\mathbf{R}) = (\varkappa T)^2\left(\frac{\overline{\Delta\rho^2}(\mathbf{R})}{m^2} + \frac{2}{v}\frac{\bar{\rho}(\mathbf{R})}{m}\right) + \Lambda', \quad \overline{(\Delta \mathbf{J})^2_\chi}(\mathbf{R}) = \frac{\varkappa T}{v}\bar{\rho}(\mathbf{R}) \end{cases}$$

où v définit la précision [2] de l'observation locale et où les termes Λ et Λ' dépendent de n_2, n_3 et n_4 et de la loi d'interaction φ_{kl}.

Enfin, si la précision de l'observation locale est $v = V_I$ on a en tout point $\mathbf{R}$ de l'équipotentielle $\Phi(\mathbf{R}) = \Phi_I$ des *relations thermohydrodynamiques*

$$(9) \quad \begin{cases} \overline{(\Delta H)^2}(\mathbf{R}) = \frac{\varkappa T^2}{V_I^2} c_V, \quad \frac{\overline{\Delta\rho^2}(\mathbf{R})}{\bar{\rho}^2(\mathbf{R})} = \frac{\varkappa T}{V_I}\chi_T \\ \overline{(\Delta \Pi_{\chi\chi})(\Delta H)}(\mathbf{R}) = -\frac{\varkappa T}{V_I}\frac{\alpha}{\chi_T} = -\frac{\varkappa T}{V_I}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{cases}$$

où c_V est la *capacité calorifique* à volume constant et où α et χ_T sont les coefficients de *dilatation* et de *compressibilité isotherme*. La première relation (9) est une formule bien connue due à Smoluchovski-Einstein; la dernière est un exemple des relations thermohydrodynamiques qui se présentent naturellement dans notre Mécanique statistique des fluides [2].

4. Ces formules conduisent à une théorie statistique thermodynamique et hydrodynamique de la *condensation* d'un gaz en liquide *dans un champ extérieur*.

En Thermodynamique statistique, la condensation commence pour la valeur ζ_0 du paramètre $\zeta(\mathbf{R})$ où la pression thermodynamique *locale* P_I de (7) devient constante alors que la densité numérique n_1 de (4) continue à croître avec ζ. La *surface de séparation* entre la vapeur et la zone de condensation commençante a donc pour équation $\zeta(\mathbf{R}) = \zeta_0$: les théories actuelles de la condensation [3], développées en l'absence de champ extérieur, faute d'une définition de la pression thermodynamique locale valable quelles que soient les fluctua-

---

(3) On retrouve les expressions de n_1 et de P de la théorie de J. E. Mayer (*Statistical Mechanics*, New York, 1940) en supprimant dans (4) et (7) le champ extérieur et en y remplaçant $b_l^{(1)}(\mathbf{q})$ par sa limite pour $V \to \infty$.

tions en densité, ne pouvaient aborder l'étude de la coexistence de deux phases physiques.

On sait, d'autre part, que le point critique de condensation est marqué par une diffusion anomale de la lumière (opalescence), liée à un accroissement subit de la dispersion $\overline{\Delta\rho^2}(\mathbf{R})$ de la densité *hydrodynamique* de masse. Les formules (7) montrent que les fluctuations de la *densité d'énergie* [et donc la valeur (9) de la capacité calorifique c_V] et celles de la *pression hydrostatique* sont aussi très importantes dans la zone critique, à la différence des fluctuations du *courant de masse* **J** dont la dispersion est proportionnelle à la densité. Enfin, la *chaleur latente de condensation* est, d'après (9) et la formule de *Clapeyron*, proportionnelle à la valeur pour $\zeta(\mathbf{R})=\zeta_0$ du terme non diagonal $\overline{(\Delta\Pi_{XX})(\Delta H)}(\mathbf{R})$ du tenseur de *corrélation des fluctuations de la densité d'énergie et de la pression hydrostatique*.

ASTRONOMIE. — *Sur l'orientation des plans des orbites des étoiles doubles visuelles*. Note de M. **Paul Muller**, présentée par M. André Danjon.

La distribution des plans des orbites des binaires visuelles a déjà retenu l'attention de plusieurs auteurs; mais toute étude de ce genre est vouée à vieillir rapidement avec l'accroissement du matériel disponible. C'est ainsi que le nombre des orbites connues, qui était de 144 en 1934, était passé à 253 en 1950 et à 390 à la fin de 1955.

Les recherches antérieures ont visé surtout à vérifier l'hypothèse d'une orientation privilégiée des plans des orbites, et plus particulièrement par rapport à celui de la Galaxie. Il n'a pas été possible de conclure nettement, parce que pour 9 sur 10 des orbites calculées le signe de l'inclinaison est inconnu; il semble même que pour la plupart d'entre elles il le restera toujours.

Nous avons pensé d'abord faire intervenir un plus grand nombre d'orbites en considérant les cas où cette ambiguïté disparaît ou tout au moins est de peu d'effet; c'est-à-dire, dans l'hypothèse d'une orientation parallèle au plan galactique, les couples situés aux environs soit de ce plan, soit de ses pôles. La vérification eût consisté à trouver des inclinaisons voisines de 90° près du plan galactique, de 0 ou de 180° près de ses pôles [1].

Mais nous n'avions là que deux cas particuliers d'une condition qui reste nécessaire, tout en cessant d'être suffisante, dans tout le reste du ciel, et qui

[1] Si la pauvreté du matériel rend peu féconde la marche inverse, c'est-à-dire l'étude de la distribution des pôles des orbites (sans se référer d'avance à une orientation particulière), on peut cependant y faire intervenir, comme Barbier (*Comptes rendus*, 193, 1931, p. 839), les orbites dont on sait que l'inclinaison est très voisine de 90° sans avoir pu encore déterminer les autres éléments.

s'écrit

$$\pm i = 90 \pm b \qquad (b, \text{ latitude galactique})$$

avec des signes imposés par les conventions en vigueur pour définir le nœud ascendant et l'inclinaison selon le sens du mouvement apparent.

Dans le cas général, il faut *en outre* que la ligne des nœuds soit parallèle au plan galactique, et le signe de i celui qui convient. Mais on peut faire appel à la totalité des couples orbitaux pour vérifier si au moins la condition nécessaire est remplie. Nous avons donc dressé le diagramme des valeurs absolues de i en fonction des latitudes galactiques b; huit objets seulement n'ont pu être retenus, soit parce que leur orbite était notoirement en erreur, soit au contraire parce que deux orbites étaient plausibles avec des i sensiblements différents.

La vérification recherchée eût consisté à trouver les points représentatifs groupés autour des deux diagonales qui se coupent au point (0,90); or le diagramme ne montre pas trace d'une accumulation de ce type.

Notre première conclusion sera donc que *les plans des orbites ne manifestent aucune tendance décelable à être orientés parallèlement au plan de la Galaxie.*

La distribution des points sur le diagramme, cependant, n'est pas entièrement uniforme; une loi apparaît notamment dans la répartition des valeurs de i, sans considération des b. Voici les nombres relevés par intervalles de 15° de i :

i.	*n.*	*i.*	*n.*
0-15	6	90-105	24
15-30	18	105-120	54
30-45	44	120-135	57
45-60	50	135-150	43
60-75	30	150-165	18
75-90	33	165-180	5

ce qui correspond à une loi sinusoïdale aux extrémités, mais avec une dépression à la place du maximum central ($i = 90$). Un tel accident s'explique aisément par les difficultés particulières que l'on rencontre dans la détermination des orbites vues de profil. En effet, on ne peut alors discuter que sur les distances, généralement moins bien mesurées que les angles; la fréquence de ces orbites doit donc subir un déchet par sélection. Les 74 orbites de ce type relevées par Barbier (*loc. cit.*) ne seraient pas loin de combler cette lacune et de rétablir le maximum normal à 90°; il manquerait encore, sur les ailes, les orbites très inclinées, mais pas suffisamment pour avoir pu figurer parmi les 74.

Il est donc permis de considérer comme significative l'analogie de la distribution des i, ainsi corrigée, avec une loi sinusoïdale. Or c'est précisément celle que l'on doit trouver si les plans des orbites sont orientés au hasard dans l'espace.

Nous arrivons donc à la seconde conclusion suivante : *tout se passe comme si les plans des orbites des binaires visuelles étaient orientés au hasard.*

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Sur une nouvelle méthode d'analyse des vitesses radiales*. Note de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. Georges Darmois.

Ambarzumian a donné une formule permettant le calcul de la densité du nuage des vitesses au voisinage d'un point quelconque de l'espace des vitesses, à partir des vitesses radiales. Nous démontrons la formule d'Ambarzumian par une méthode nouvelle. Nous obtenons ainsi de nouvelles relations qui permettent de trouver au voisinage d'un point quelconque l'équation des lignes de niveau du nuage des vitesses.

1. *Position du problème*. — Considérons les étoiles situées dans le plan galactique. Soient (x, y) les coordonnées du point de vitesse d'une étoile par rapport à un système d'axes fixes ayant pour origine le point de vitesse du soleil. Soit R la vitesse radiale d'une étoile de longitude galactique α. On a

$$R = x\cos\alpha + y\sin\alpha.$$

Les catalogues de vitesses radiales nous donnent les fonctions $g(R; \alpha)$ distributions des vitesses radiales des étoiles de longitude α. Il s'agit d'en déduire la structure $f(x, y)$ du nuage des vitesses spatiales, moyennant l'hypothèse que le nuage des vitesses est indépendant de la longitude des étoiles. Cette hypothèse entraîne que la distribution $g(R; \alpha)$ est la projection du nuage $f(x, y)$ sur la direction α.

Il s'agit donc de construire le nuage $f(x, y)$ connaissant ses projections sur un certain nombre de directions α.

2. *La solution d'Ambarzumian*. — Ambarzumian propose la solution suivante [1] : Soit à déterminer la densité $f(x, y)$ en un point $M(x, y)$ du nuage des vitesses.

Posons

$$R = x\cos\alpha + y\sin\alpha + u$$

et soit

$$\hat{g}(u; \alpha) = g(R = x\cos\alpha + y\sin\alpha + u; \alpha)$$

la distribution rapportée à l'origine $x\cos\alpha + y\sin\alpha$.

Soit

$$G(u) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \hat{g}(u; \alpha)\,d\alpha$$

la moyenne des distributions $\hat{g}(u; \alpha)$. Ambarzumian démontre la formule

$$(1) \qquad f(x, y) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\left(-\frac{1}{u}\frac{dG}{du}\right)du.$$

Il établit d'abord une formule plus générale. Soit $N(\rho)$ le nombre de points de vitesse dans un cercle quelconque de centre (x, y), de rayon $\rho = \sqrt{u^2 + v^2}$;

(1) *Monthly Notices*, 96, 1936, p. 172.

et soit $\omega(\rho)$ la fonction

$$\omega(\rho) = \frac{1}{2\pi\rho}\frac{dN}{d\rho},$$

$\omega(\rho)$ est lié à $G(u)$ par une équation intégrale du type d'Abel :

$$G(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega\left(\sqrt{u^2+v^2}\right) dv. \tag{2}$$

3. *Nouvelle démonstration de la formule* (1) *d'Ambarzumian.* — Soit $\varphi(t_1, t_2)$ la fonction caractéristique de $f(x, y)$; et soit $\gamma(t; \alpha)$ la fonction caractéristique de $g(R; \alpha)$.

La distribution $g(R; \alpha)$ est la projection du nuage $f(x, y)$ sur la direction α; ceci se traduit par l'équation fonctionnelle :

$$\gamma(t; \alpha) = \varphi(t_1 = t\cos\alpha;\ t_2 = t\sin\alpha).$$

Soit alors

$$f(x, y) = \frac{1}{(2\pi)^2}\iint e^{-i(t_1x+t_2y)}\varphi(t_1, t_2)\, dt_1\, dt_2.$$

Faisons le changement de variables

$$t_1 = t\cos\alpha \qquad (0 < t < \infty)$$
$$t_2 = t\sin\alpha \qquad (0 < \alpha < 2\pi).$$

Il vient

$$f(x, y) = \int_0^\infty t\Phi(t)\, dt \tag{3}$$

en posant

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-it(x\cos\alpha + y\sin\alpha)}\varphi(t\cos\alpha, t\sin\alpha)\, d\alpha.$$

On reconnaît dans $\Phi(t)$ la fonction caractéristique de la distribution $G(u)$ considérée par Ambarzumian.

$\Phi(t)$ est donc calculable à partir des données, et la formule (3) résout le problème posé.

Elle est équivalente à la formule (1) d'Ambarzumian. En effet entre toute fonction paire $G(u)$ et sa transformée de Fourier $\Phi(t)$ on a la relation

$$\int_0^\infty \left(-\frac{1}{u}\frac{dG}{du}\right) du = \frac{1}{2}\int_0^\infty t\Phi(t)\, dt.$$

qu'on peut démontrer en utilisant par exemple l'intégrale

$$\int_0^\infty \frac{\sin tu}{u}\, du = \frac{\pi}{2}.$$

4. *Calcul des dérivées* $\partial^{p+q}f/\partial x^p \partial y^q$. — Notre méthode ne nous permet pas de retrouver la formule (2) d'Ambarzumian. Elle nous permet par contre de calculer une dérivée quelconque de f au point x, y.

Soit par exemple

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{-i}{(2\pi)^2} \iint e^{-i(t_1 x + t_2 y)} t_1 \varphi(t_1, t_2)\, dt_1\, dt_2.$$

Le même changement de variables nous donne

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{-i}{(2\pi)^2} \int_0^\infty t^2\, dt. \int_0^{2\pi} e^{-it(x\cos\alpha + y\sin\alpha)} \varphi(t\cos\alpha,\ t\sin\alpha) \cos\alpha\, d\alpha.$$

Posons

$$\beta(t) = \frac{1}{2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} e^{-it(x\cos\alpha + y\sin\alpha)} \varphi(t\cos\alpha,\ t\sin\alpha) \cos\alpha\, d\alpha$$

$\beta(t)$ est la fonction caractéristique de la distribution $B(u)$ définie comme suit

$$B(u) = \frac{1}{2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \hat{g}(u;\ \alpha) \cos\alpha\, d\alpha,$$

$B(u)$ est donc une moyenne des distributions $\hat{g}(u, \alpha)$ affectées au préalable du poids $\cos\alpha$; elle est calculable à partir des données; de même $\beta(t)$. On a alors

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{2i}{(2\pi)^2} \int_0^\infty t^2 [\beta(t) - \beta(-t)]\, dt.$$

On peut remplacer cette intégrale par une autre portant sur $B(u)$, on trouve

$$(4) \qquad \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{2}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{1}{u} \frac{d^2}{du^2} [B(u) - B(-u)]\, du.$$

5. *Conclusions.* — Les deux méthodes n'ont pas le même champ d'application. La méthode d'Ambarzumian permet de trouver l'intégrale de $f(x, y)$ dans un cercle de centre (x, y) de rayon arbitraire. La méthode proposée permet le calcul des dérivées de f au point x, y.

Du point de vue pratique, la première méthode peut servir à l'étude de la distribution des grandes vitesses; la seconde peut servir à construire les lignes de niveau du nuage des vitesses au voisinage du centroïde. Après étude d'un matériel de vitesses spatiales, Delhaye ([2]) a proposé l'hypothèse que la déviation du vertex est imputable à l'orientation du grand axe des petites ellipses entourant le point de fréquence maximum. Il serait intéressant d'étudier ce phénomène en utilisant exclusivement les vitesses radiales.

([2]) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1422.

RELATIVITÉ. — *Sur les équations de l'électromagnétisme dans la matière.* Note de M. **Pham Mau Quan**, présentée par M. Georges Darmois.

Les équations de Maxwell peuvent s'exprimer directement dans la métrique de coefficients $\gamma_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - [1 - (1/\lambda\mu)] u_\alpha u_\beta$, déduite de la métrique d'univers et du vecteur vitesse unitaire. Les trajectoires des rayons électromagnétiques s'interprètent alors comme géodésiques de longueur nulle de cette nouvelle métrique.

1. Soit dans l'espace-temps V_4 de la Relativité générale, muni de la métrique d'univers

(1.1) $$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3),$$

un domaine D occupé par une distribution matérielle schématisée sous forme de fluide-champ électromagnétique [1]. $\vec{u}(u^\alpha)$ désignera le vecteur vitesse unitaire en chaque point $x \in D$.

Les phénomènes électromagnétiques sont caractérisés par les tenseurs : champ électrique-induction magnétique $H_{\alpha\beta}$ et induction électrique-champ magnétique $G_{\alpha\beta}$. Si $\overset{\star}{H}_{\alpha\beta}$ et $\overset{\star}{G}_{\alpha\beta}$ désignent leurs tenseurs adjoints, on a les équations de liaison

(1.2) $$u^\alpha G_{\alpha\beta} = \lambda u^\alpha H_{\alpha\beta}, \qquad \mu u^\alpha \overset{\star}{G}_{\alpha\beta} = u^\alpha \overset{\star}{H}_{\alpha\beta},$$

où λ et μ sont des scalaires représentant le pouvoir diélectrique et la perméabilité magnétique du milieu. Les équations de Maxwell s'écrivent

(1.3) $$\nabla_\alpha \overset{\star}{H}{}^{\alpha\beta} = 0, \qquad \nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = J^\beta$$

où le vecteur courant électrique $\vec{J}$ satisfait à l'hypothèse

(1.4) $$J^\beta = \delta u^\beta + \sigma u_\alpha H^{\alpha\beta},$$

δ est la densité propre de charge électrique et σ la conductivité électrique du milieu.

L'étude de la structure des équations du champ montre que les variétés caractéristiques des équations de Maxwell, représentées localement par $f(x^\alpha) = 0$, sont définies par

(1.5) $$(g^{\alpha\beta} - (1 - \lambda\mu)\, u^\alpha u^\beta)\, \partial_\alpha f \partial_\beta f = 0.$$

Elles constituent l'extension relativiste des surfaces d'ondes électromagnétiques qui se propagent avec la vitesse

$$V = u^\alpha \partial_\alpha f\, [-(g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta)\, \partial_\alpha f \partial_\beta f]^{-\frac{1}{2}} = (\lambda\mu)^{-\frac{1}{2}}.$$

2. Les équations de liaison (1.2) permettent d'établir la relation

(2.1) $$G^{\alpha\beta} = \frac{1}{\mu} H_{\rho\sigma} (g^{\rho\alpha} - (1 - \lambda\mu)\, u^\rho u^\alpha)\, (g^{\sigma\beta} - (1 - \lambda\mu)\, u^\sigma u^\beta).$$

[1] Pham Mau Quan, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 598 et 733.

Introduisons le champ de tenseurs contravariants symétriques

$$\gamma^{\alpha\beta} = g^{\alpha\beta} - (1 - \lambda\mu)\, u^\alpha u^\beta,$$

défini en chaque point $x \in D$. Définissons le tenseur conjugué $\gamma^{\alpha\beta}$ par les relations $\gamma^{\alpha\sigma}\gamma_{\sigma\beta} = \delta^\alpha_\beta$, ce qui donne

$$(2.2) \qquad \gamma_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - \left(1 - \frac{1}{\lambda\mu}\right) u_\alpha u_\beta,$$

$$(2.3) \qquad g = \lambda\mu\gamma, \qquad \text{où} \quad g = \text{dét}\, g_{\alpha\beta} \quad \text{et} \quad \gamma = \text{dét}\, \gamma_{\alpha\beta}.$$

Associons à V_4 la variété riemannienne $\overline{V}_4$ douée de la métrique dite *métrique associée* :

$$(2.4) \qquad d\overline{s}^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha dx^\beta.$$

Rapportée à un repère propre, la métrique d'univers (1.1) se met sous la forme $ds^2 = (\omega^{0'})^2 - (\omega^{1'})^2 - (\omega^{2'})^2 - (\omega^{3'})^2$ où $\omega^{\alpha'}$ est un système de formes de Pfaff locales. La métrique (2.4) prend elle-même la forme

$$d\overline{s}^2 = \frac{1}{\lambda\mu} (\omega^{0'})^2 - (\omega^{1'})^2 - (\omega^{2'})^2 - (\omega^{3'})^2.$$

Elle est donc aussi de type hyperbolique normal. De plus, pour les lignes de courant, on démontre que

$$d\overline{s} = \frac{1}{\lambda\mu} ds, \qquad \overline{u}^\alpha = \sqrt{\lambda\mu}\, u^\alpha, \qquad \overline{u}_\alpha = \frac{1}{\sqrt{\lambda\mu}} u_\alpha ;$$

où $\overline{u}^\alpha = dx^\alpha / d\overline{s}$ est orienté dans le temps.

3. En chaque point $\overline{x} \in \overline{V}_4$, définissons le champ de tenseurs $\overline{H}_{\alpha\beta} \equiv H_{\alpha\beta}$. (2.1) s'écrit alors $G^{\alpha\beta} = (1/\mu)\overline{H}^{\alpha\beta}$. Les équations de Maxwell du deuxième groupe s'écrivent sous forme équivalente :

$$\frac{1}{\sqrt{|g|}} \partial_\alpha (\sqrt{|g|}\, G^{\alpha\beta}) = \frac{1}{\sqrt{\lambda\mu}\sqrt{|\gamma|}} \partial_\alpha (\sqrt{|\gamma|}\sqrt{\lambda\mu}\, G^{\alpha\beta}) = \delta u^\beta + \sigma u_\alpha H^{\alpha\beta},$$

d'où l'équation équivalente

$$\frac{1}{\sqrt{|\gamma|}} \partial_\alpha \left(\sqrt{|\gamma|} \sqrt{\frac{\lambda}{\mu}}\, \overline{H}^{\alpha\beta}\right) = \delta\overline{u}^\beta + \sigma\overline{u}_\alpha H^{\alpha\beta}.$$

Posons $\overline{G}^{\alpha\beta} = \sqrt{\lambda/\mu}\, \overline{H}^{\alpha\beta}$. Les équations de Maxwell se transposent dans $\overline{V}_4$ comme :

$$(3.3) \qquad \nabla_\alpha \overset{\star}{\overline{H}}{}^{\alpha\beta} = 0, \qquad \nabla_\alpha \overline{G}^{\alpha\beta} = \overline{J}^\beta,$$

où $\overline{J}^\beta = \delta\overline{u}^\beta + \sigma\overline{u}_\alpha \overline{H}^{\alpha\beta}$ est analogue à (1.4). On observera que les scalaires λ, μ, σ et δ restent les mêmes. On peut vérifier à l'aide du repère propre, que les équations de Maxwell dans $\overline{V}_4$ se réduisent localement aux équations classiques.

L'étude du problème de Cauchy relatif aux équations du champ dans $\overline{V}_4$ devient triviale. Les variétés caractéristiques sont solutions de

$$\gamma^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha f\,\partial_\beta f = 0, \tag{3.4}$$

ce qui est formellement identique à (1.5).

4. Ainsi, la formulation de la théorie électromagnétique de Maxwell se fait de manière équivalente dans V_4 et dans $\overline{V}_4$. Il convient d'observer que les équations de Maxwell conduisent en Physique classique à l'étude de l'opérateur dalembertien $\square \equiv (1/V^2)(\partial^2/\partial t^2) - \Delta_2$. Cet opérateur reste invariant par le groupe de Lorentz, c'est-à-dire le groupe de transformations qui laissent invariante la forme quadratique de différentielles : $V^2\,dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2$. Or celle-ci n'est que la traduction en repère propre de la forme $d\bar{s}^2$ qui s'écrit, en rétablissant les unités usuelles

$$d\bar{s}^2 = \frac{c^2}{\lambda\mu}\,dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2, \qquad \text{où} \quad \frac{c^2}{\lambda\mu} = V^2. \tag{4.1}$$

Des résultats trouvés et en vertu d'une démonstration due à A. Lichnerowicz (²), on établit le théorème :

THÉORÈME. — *Dans un milieu homogène et isotrope, les rayons électromagnétiques peuvent être interprétés comme géodésiques de longueur nulle de l'espace riemannien* $\overline{V}_4$ *muni de la métrique associée*

$$d\bar{s}^2 = \gamma_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta \equiv \left(g_{\alpha\beta} - \left(1 - \frac{1}{\lambda\mu}\right)u_\alpha u_\beta\right)dx^\alpha\,dx^\beta \tag{4.2}$$

où $g_{\alpha\beta}$ *est le tenseur métrique fondamental et* u_α *le vecteur vitesse unitaire d'univers attaché à chaque point du milieu.*

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Diffraction par une ouverture plane à contour variable. Interprétation physique des précédentes formules* (¹). Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Problèmes symétriques de la prédiction et de la rétrodiction. Introduction de la diffusion généralisée selon Feynman (²). Homogénéité entre les deuxième, troisième et quatrième relations d'incertitude. Complément à la théorie exigé par le problème de la localisation spatiotemporelle.

Les notations sont celles de notre précédente Note (¹), aux formules de laquelle nous nous référons. Raisonnons dans le cas où l'onde porte un seul corpuscule.

(²) *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme.* Masson, Paris, 1955, p. 33-34.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(¹) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 347.

(²) *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 749-759 et 769-789.

Supposons que, dans l'onde incidente ψ^i, la composante j_1^i du courant de Gordon est essentiellement positive; il suit alors des (4) que, dans le cas où l'écran $x_1 = 0$ est parfaitement « mou » ou « dur », la composante j_1^r du courant de Gordon dans l'onde ψ^r réfléchie par l'écran sans ouverture est essentiellement négative, et que l'on a

$$j_1^i + j_1^r = 0 \qquad \text{pour} \quad x_1 = 0. \tag{22}$$

Dans un problème de prédiction, l'onde ψ^i sera normée à 1 loin dans le passé et dans la région $x_1 \leqq 0$; et, dans un problème de rétrodiction, l'onde ψ^r sera normée à 1 loin dans le futur et dans la région $x_1 \leqq 0$. Il suit de ce qui précède que les deux normalisations sont réalisées à la fois, et qu'elles peuvent être mises sous la forme

$$\iiint_{x_1=0} j_1^{i,r}\, d\sigma_1 = \pm 1. \tag{23}$$

$\psi^\pm$ désignant l'onde diffractée calculée dans notre précédente Note ([1]), la probabilité p_+ de prédiction pour qu'un corpuscule initialement présent sur l'onde ψ^i franchisse, ou p_- de rétrodiction pour qu'un corpuscule finalement présent sur l'onde ψ^r ait franchi l'ouverture $\mathcal{O}$ de l'écran $x_1 = 0$ est, le signe étant + ou — partout,

$$p_\pm = \pm \iiint_{\mathcal{O}} j_1^\pm\, d\sigma_1 > 0. \tag{24}$$

En comparant ce flux à celui de $j^{i,r}$ à travers $\mathcal{O}$, l'on définit le rendement de l'ouverture $\mathcal{O}$.

On va voir que la superquantification, impliquant l'une ou l'autre des statistiques quantiques, est indispensable, parce que sans elle une paradoxale « causalité avancée » apparaîtrait. Soit P_{if} la probabilité non superquantifiée d'une transition $i \to f$, valable indifféremment en prédiction ou en rétrodiction suivant que l'état i ou f est donné. La probabilité superquantifiée de transition d'un corpuscule est $n_i P_{if} n_f$, où n_i et n_f sont les nombres d'occupation initial de l'état initial et final de l'état final *dans l'hypothèse où* un *corpuscule transite.* Autrement dit, P_{if} est la probabilité de prédiction de la transition $i \to f$ *si* l'état initial est initialement occupé une fois et l'état final initialement inoccupé, ou bien la probabilité de rétrodiction de la transition $i \to f$ *si* l'état final est finalement occupé une fois et l'état initial finalement inoccupé. Ce *si* est une pièce essentielle de la théorie de Feynmann ([2]), et nous venons de voir qu'il se justifie à partir de la superquantification.

Le « paramètre d'évolution » naturel de notre problème n'est pas le temps $t = x_0/c$, mais l'abscisse x_1 normale à l'écran; nous mettrons des guillemets chaque fois que nous prendrons x_1, et non x_0, comme paramètre d'évolution.

Il suit de ce qui précède et de la formule (19) de notre précédente Note ([1]) que $\zeta^{*+}\zeta^{+}$ est la probabilité de « prédiction » pour que le corpuscule initialement présent sur l'onde ψ^{i} « sorte » de l'ouverture $\mathcal{O}$ sur l'onde plane k^{+} « initialement » inoccupée, et de même que $\zeta^{*-}\zeta^{-}$ est la probabilité de « rétrodiction » pour que le corpuscule finalement présent sur l'onde ψ^{r} « soit entré » à travers $\mathcal{O}$ sur l'onde plane k^{-}. Autrement dit, $\zeta_{+}^{*+}\zeta_{+}^{+}$ et $\zeta_{-}^{*+}\zeta_{-}^{+}$ sont les probabilités de prédiction pour que le corpuscule incident sur ψ^{i} sorte de $\mathcal{O}$ sur une onde k_{+}^{+}, ou bien s'annihile dans $\mathcal{O}$ avec un anticorpuscule arrivant sur une onde k_{-}^{+}. De même, $\zeta_{+}^{*-}\zeta_{+}^{-}$ et $\zeta_{-}^{*-}\zeta_{-}^{-}$ sont les probabilités de rétrodiction pour que le corpuscule émergeant sur ψ^{r} soit entré dans $\mathcal{O}$ sur une onde k_{+}^{-}, ou bien fasse partie d'une paire créée dans $\mathcal{O}$ dont l'anticorpuscule s'échappe sur une onde k_{-}^{-}. Comme celle de Feymann ([2]), notre théorie synthétise les créations et annihilations de paires avec les diffusions proprement dites. L'on sait que la théorie des bosons ne doit considérer à la fois qu'un signe des énergies, ce qui exclut les créations ou annihilations de paires. De toute façon, l'impulsion-énergie manquant au bilan de la diffusion généralisée est absorbée ou fournie par le lourd écran macroscopique et le puissant mécanisme de son diaphragme.

L'opération de diffraction-hachage équivaut à une mesure des coordonnées x_2 et x_3 et du temps x_0 du corpuscule franchissant l'abscisse x_1. Nos précédentes formules ([1]) contiennent une théorie homogène des deuxième, troisième et quatrième relations d'incertitude de Heisenberg, le vecteur $k\uparrow=(k_2, k_3, k_0)$ étant tel que

$$k_2^2+k_3^2-k_0^2\leqq 0. \tag{25}$$

Pour donner une forme opératoire à ces relations, imaginons un second écran $x_1=a$, $a>0$, pourvu d'une ouverture variable, a étant grand devant les trois dimensions des deux ouvertures d'espace-temps. Il résulte alors de l'argument de la phase stationnaire de Fresnel, qui est ici la forme minkowskienne du théorème de la vitesse de groupe de L. de Broglie, que le corpuscule ne peut franchir les deux écrans que si le quadrivecteur joignant les deux ouvertures est du genre temps.

Ce qui précède résout complètement le problème de la localisation du corpuscule diffracté dans le 4-espace k. Mais il nous faut raffiner sur notre précédent postulat (C) pour décrire convenablement la localisation spatio-temporelle du corpuscule diffracté. En effet, le courant de Gordon associé aux ondes $\psi_{\pm}^{\pm}$ n'est pas nul dans l'*ailleurs* de l'ouverture $\mathcal{O}$([3]); de plus, le flux de ce courant à travers une demi-hypersurface du genre espace telle que $x_1\geqq 0$ et traversant l'écran avant ou après $\mathcal{O}$ n'est pas égal à l'intégrale de $\zeta^{*}\zeta$ sur les portions correspondantes de l'hyperboloïde $\eta_{\pm}^{\pm}$. Nous devons donc substituer aux $\psi_{\pm}^{\pm}$ des $\varphi_{\pm}^{\pm}$ exempts des deux précédents défauts, mais tels en outre que les

---

([3]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 347.

décompositions spectrales des $\psi_{\pm}^{\pm}$ et des $\varphi_{\pm}^{\pm}$ soient les mêmes sur les quarts d'hyperboloïde $\eta_{\pm}^{\pm}$ respectivement intéressés, les signes étant les mêmes partout; ceci, afin que les précédents résultats restent acquis. Nous sommes ainsi amené à substituer ici à nos précédentes formules (17) les

$$\varphi_{\pm}^{\pm}(y) = \frac{\partial}{\partial y_1} \iiint_{\sigma} \psi_{\pm}^{\pm}(x\uparrow)\, D_{\pm}(y-x)\, d\sigma_1, \tag{26 m}$$

$$\varphi_{\pm}^{\pm}(y) = \iiint_{\sigma} D_{\pm}(y-x)\, \frac{\partial}{\partial x_1} \psi_{\pm}^{\pm}(x\uparrow)\, d\sigma_1, \tag{26 d}$$

avec, les signes supérieur et inférieur étant les mêmes partout,

$$D_{\pm}(x) = \frac{i(2\pi)^{-3}}{k} \iiint_{\eta} e^{ik\lambda x\lambda}\, d\eta. \tag{27}$$

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur une présentation explicitement covariante de la seconde quantification*. Note de M. **Robert Potier**, présentée par M. Louis de Broglie.

On doit à M. O. Costa de Beauregard ([1]), ([2]), une définition invariante relativiste de la norme et de l'orthogonalité des fonctions d'onde non superquantifiées solutions de l'équation de Klein-Gordon.

Nous avons montré ([3]), ([4]), qu'on peut appliquer les idées de M. Costa de Beauregard à toutes les particules, quel que soit leur spin.

L'objet de la présente Note est d'introduire ces idées dans une certaine formulation de la seconde quantification, développant ainsi cette théorie d'une manière explicitement covariante.

Soit donc ψ la fonction d'onde décrivant une particule libre et unique P, dans un état de masse déterminé, son spin total étant lui-même bien déterminé dans le système propre.

On peut choisir une base $\psi_1, \ldots, \psi_n, \ldots$, dans l'espace fonctionnel (H) des ψ. On pose

$$\psi = \sum_i c^i \psi_i. \tag{1}$$

L'indice i peut être un indice discontinu, ou continu, ou partiellement continu et partiellement discontinu, c'est-à-dire que la sommation du second membre de (1) peut être une série, une intégrale, ou la somme d'une intégrale et d'une série.

([1]) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1357.

([2]) *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 770.

([3]) R. Potier, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 281.

([4]) R. Potier, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 688.

Pour plus de simplicité, nous garderons dans (1) et dans la suite la notation discontinue.

Les c^i de (1) sont des invariants relativistes, les ψ et ψ_i ayant même variance.

L'ensemble des ψ_i peut être identifié à l'ensemble des fonctions propres d'un opérateur A, associé à une grandeur a.

Un changement de base :

$$\psi'_k = \sum_h s_k^h \psi_h, \tag{2}$$

peut donc être interprété comme faisant passer de l'ensemble des fonctions propres ψ_k de l'opérateur A à l'ensemble des fonctions propres ψ'_k de l'opérateur B, associé à la grandeur b.

Les quantités s_i^k sont des invariants relativistes, car ψ'_i et ψ_k ont la même variance. Elles définissent un changement de représentation, au sens habituel de la Mécanique quantique, et un changement de base dans (H).

Tout système matériel comportant un certain nombre de particules P devra être représenté par un ensemble d'équations :

1° invariant par rapport à toute transformation de Lorentz ;

2° invariant par rapport à tout changement de base du type (2). Autrement dit, la forme du système d'équations ne devra pas dépendre de la représentation choisie.

La condition 2° nous amène à étudier les êtres géométriques dans (H), au sens d'Élie Cartan [5].

Nous voyons que les c^i peuvent être envisagés comme formant les composantes d'un vecteur contrevariant.

Tout ensemble de nombres c_k, se transformant selon

$$c'_i = \sum_k s_i^k c_k, \tag{3}$$

constitue un vecteur covariant.

Le produit scalaire de deux fonctions ψ et φ, correspondant aux vecteurs contrevariants c^k et d^h s'écrit [*cf.* [3], [4]] :

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \iiint_\sigma \rho_\lambda(\psi, \varphi)\, d\sigma_\lambda = \sum_{k,h} (c^k)^* d^h \iiint_\sigma \rho_\lambda(\psi_k, \psi_h)\, d\sigma_\lambda \tag{4}$$
$$= \sum_{k,h} (c^k)^* d^h \langle \psi_k | \psi_h \rangle = \sum_{k,h} g_{k^*h} (c^k)^* d^h$$

où, par définition :

$$g_{k^*h} = \langle \psi_k | \psi_h \rangle = \iiint_\sigma \rho_\lambda(\bar{\psi}_k, \psi_h)\, d\sigma_\lambda. \tag{5}$$

---

[5] *Voir* par exemple, *Leçons sur la théorie des spineurs*, Paris, 1938.

Posons

$$c_k = \sum_h g_{h^\star k} (c^h)^\star \tag{6}$$

dont l'inverse peut s'écrire :

$$(c^k)^\star = \sum_n g^{k^\star h} c_h, \tag{6 bis}$$

nous établissons aisément que c_k se transforme selon la formule (3). C'est un vecteur covariant.

$g_{k^\star h}$ est un invariant relativiste, qui est fonction du système de base dans (H), et qui se transforme par des formules linéaires quand on change le système de base. C'est donc un tenseur de (H), au sens d'Élie Cartan.

Moyennant la définition (6), le produit scalaire de ψ et de φ s'écrit :

$$\langle \psi \mid \varphi \rangle = \sum_k c_k d^k = \sum_k (c^k)^\star (d_k)^\star \tag{7}$$

Le produit général d'un certain nombre de vecteurs covariants ou contrevariants, covariants conjugués ou contrevariants conjugués, donne naissance à un tenseur de l'espace (H) :

$$\Psi_{i_1}{}^{i_2^\star}{}_{i_3^\star \ldots}{}^{i_4 \ldots} \sim X_{i_1} (y^{i_2})^\star (Z_{i_3})^\star T^{i_4} \ldots. \tag{8}$$

Le signe $\sim$ voulant dire « se transforme comme », X, Y, Z, T, . . . étant des vecteurs de (H) des diverses variances.

$\Psi_{i_1}{}^{i_2^\star}{}_{i_3^\star \ldots}{}^{i_4 \ldots}$ est un invariant relativiste.

On peut « contracter » le tenseur Ψ, c'est-à-dire former, par exemple :

$$\Phi_{i_1}{}^{i_4} = \sum_{i_2} \Psi_{i_1}{}^{i_2^\star}{}_{i_2^\star}{}^{i_4} \tag{9}$$

ou

$$\Phi^{i_2^\star}{}_{i_3^\star} = \sum_{i_1} \Psi_{i_1}{}^{i_2^\star}{}_{i_3^\star}{}^{i_1} \tag{10}$$

$\Phi_{i_1}{}^{i_4}$ et $\Phi^{i_2^\star}{}_{i_3^\star}$ sont des tenseurs.

La contraction ne peut s'opérer qu'entre indices covariant et contrevariant tous deux simples, ou tous deux conjugués.

On peut montrer, également, que si $u_{i_1}{}^{i_2^\star}{}_{i_3}{}^{i_4}{}_{i_5}$ est un tenseur, et $v^{i_1}{}_{i_2^\star}{}^{i_3}{}_{i_4}{}^{i_5}$ une quantité du même nombre d'indices, telle que :

$$\sum_{i_1, i_2, i_3, i_4, i_5} u_{i_1}{}^{i_2^\star}{}_{i_3}{}^{i_4}{}_{i_5} v^{i_1}{}_{i_2^\star}{}^{i_3}{}_{i_4}{}^{i_5} = \text{const.} \tag{11}$$

dans tout changement de base, et quelles que soient les valeurs numériques initiales de u, alors v est un tenseur dont la variance est indiquée par la place que nous avons attribuée aux indices.

D'après ce qui précède, la fonction d'onde Ψ représentant le système matériel contenant des particules P devra être un invariant relativiste.

Elle devra se laisser décomposer en tenseurs de l'espace (H), qui, exprimés en composantes à indices tous covariants ou tous contrevariants, devront être symétriques ou antisymétriques selon que les particules P sont des bosons ou des fermions respectivement.

L'hamiltonien d'interaction ne pourra être qu'un invariant relativiste. Il devra être un tenseur de l'espace (H). Combiné avec Ψ par un jeu convenable de produits et de contractions, il donnera un second membre de l'équation d'ondes du système dont la variance par rapport aux changements de base dans (H) devra être identique à celle du premier membre, c'est-à-dire à celle de Ψ.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffusion d'un neutron par un atome d'hydrogène.* Note de M. **Paul N. Roussopoulos**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le processus du choc d'un neutron (de masse M_0) contre un atome d'hydrogène, seule l'interaction proton-neutron (potentiel de Yukawa $r^{-1}e^{-r/\alpha}$) intervient. Mais nous pouvons présumer intuitivement que la présence de l'électron satellite (de masse m) modifie notablement le phénomène, et ceci à cause, pour ainsi dire, d'une « myopie » extrême du neutron. En effet, la réaction de l'électron sur le mouvement du proton est de l'ordre de $(m/M_0)\alpha_0$ (α_0 étant le rayon de l'atome d'hydrogène), c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-11}. Cette perturbation, très petite par rapport aux dimensions atomiques est très importante pour le phénomène qui nous intéresse ici, si l'on se souvient que le rayon d'action de forces nucléaires est de l'ordre de 10^{-13}.

Nous avons calculé l'effet de la réaction de l'électron pour un choc élastique et à l'approximation de Born. En coordonnées relatives (neutron/centre de gravité de l'atome d'hydrogène), nous avons trouvé pour l'amplitude de la probabilité de diffusion, l'expression :

$$\text{(1)} \qquad R(\varphi) = \text{const.}\,\frac{1}{1+K_0^2}(\gamma K_0)^{-1}\int_0^\infty |\Phi_a(a_0\xi)|^2\xi\sin(\gamma K_0\xi)\,d\xi,$$

avec

$$\text{(2)} \qquad \gamma = \frac{m}{M_0}\,\frac{\alpha_0}{\alpha},$$

$$\text{(3)} \qquad K_0^2 = \frac{4M_0}{\hbar^2}\,\alpha^2\mathcal{E}\sin^2\frac{\varphi}{2}.$$

Dans ces expressions, $\mathcal{E}$ est l'énergie cinétique du neutron incident, φ l'angle de diffusion. Enfin $\Phi_a(\vec{r})$ est la fonction d'onde décrivant le mouvement interne de l'atome d'hydrogène dans l'état stationnaire (α).

Dans la formule (1) nous avons pris pour variable d'intégration, la variable réduite $\xi = (|\vec{r}|/\alpha_0)$.

Dans la même formule, le facteur $(1 + K_0^2)^{-1}$ correspond au choc neutron-proton (nu). Le terme correctif introduit par la réaction de l'électron satellite sur le mouvement du proton, contient le paramètre γ. Si $\gamma \to 0$ (réaction nulle), ce terme se réduit à une constante :

$$(\gamma K_0)^{-1}\int_0^{\infty} |\Phi_\alpha(\alpha_0\xi)|^2 \xi \sin(\gamma K_0 \xi)\, d\xi \to \int_0^{\infty} |\Phi_\alpha(\alpha_0\xi)|^2 \xi^2\, d\xi.$$

Alors nous retombons sur le cas du choc neutron-proton (nu). En définitive donc le facteur correctif serait important si γK_0 est de l'ordre de l'unité (puisque $|\Phi_\alpha(\alpha_0\xi)|^2$ a des valeurs notables autour de $\xi = 1$).

$$K_0 \sim 0,1\sqrt{\mathcal{E}}\sin\frac{\varphi}{2} \quad (\mathcal{E} \text{ en MeV}) \quad \left(\beta = \frac{V}{C}\right) \qquad \text{et} \qquad \gamma K_0 \sim 50\, K_0.$$

Il en résulte donc qu'effectivement la réaction de l'électron modifie notablement la loi de diffusion. L'écart par rapport au choc neutron-proton (nu) est important, surtout pour de grands angles de diffusion et de grandes énergies.

ULTRASONS. — *Effet séparatif des ultrasons sur un mélange de constituants gazeux.* Note de M. **Charles Eyraud**, présentée par M. Eugène Darmois.

On sait que les molécules constituant un mélange gazeux peuvent être partiellement séparées par des procédés mettant en œuvre leurs propriétés de diffusion (1) sous les effets des gradients de pressions partielles, du gradient de pression totale, du gradient de température, et des résultantes des accélérations produites par les forces extérieures.

Dans le cas des transformations irréversibles d'un mélange gazeux binaire soumis à un faisceau d'ondes ultrasonores, on peut espérer que la différence moyenne $\overline{C_1 - C_2}$ des vitesses de diffusion des molécules 1 et des molécules 2, résultant des gradients alternatifs locaux de pression et de température, ne soit pas nulle.

L'expérience confirme les prévisions. On utilise un quartz piézoélectrique résonant à 720 000 c/s. Le faisceau d'ondes progressives ultrasonores est guidé dans un tube métallique de 2 cm de diamètre. Un mélange gazeux binaire, constitué de 50 volumes d'azote pour 50 volumes d'hydrogène, est envoyé dans cette colonne de fractionnement à pression atmosphérique, au débit de 20 l/h, à une distance de 3,5 cm du quartz. Au

(1) S. Chapman et T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of non uniform gases*, Cambridge, 1953.

niveau du quartz, on recueille au débit de 10 l/h la « fraction de tête » et à 12 cm au même débit, la « fraction de queue ». Au moyen d'un analyseur de gaz par conductibilité thermique différentielle on met en évidence une différence de composition de ces deux fractions de l'ordre de 0,5 %. L'azote s'est déplacé vers le quartz, l'hydrogène dans le sens de propagation des ondes.

Le terme séparatif que l'on peut calculer en tenant compte du gradient de la pression de radiation a le signe convenable mais paraît beaucoup trop faible pour expliquer les variations de compositions observées. Il faut donc admettre qu'une étude théorique de la séparation doit faire intervenir les « temps de relaxation » (²) des molécules en cause.

La possibilité d'une séparation par action d'ultrasons sur les mélanges liquides homogènes avait été suggérée lors de la discussion d'une Communication de G. Willard (³), puis calculée comme négligeable par K. F. Hertzfeld (⁴). Cependant, Fret et Schiffer pensent avoir mis ce phénomène en évidence (⁵), dans les mélanges glycérine-eau et hexane-paraffines lourdes.

L'effet séparatif que nous avons observé est susceptible d'avoir un peu faussé certaines déterminations d'absorption et de célérité des ultrasons dans les mélanges gazeux. Bien que la séparation soit relativement faible dans l'expérience décrite, il n'est pas exclu que le phénomène ne prenne une importance plus grande dans certaines conditions de fréquence et de pression.

ÉLECTRICITÉ. — *Étude aux très basses températures de la constante diélectrique de phosphates et arséniates alcalins ferroélectriques.* Note (*) de MM. **Serge Le Montagner, Jean Le Bot**, Mlles **Monique Hagene, Flore Lasbleis** et **Madeleine Le Page**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des mesures de la constante diélectrique complexe de phosphates et arséniates monoalcalins en poudre entre 100 et 1 MHz ont été faites en fonction de la température jusqu'à 4° K. Tous les corps ferroélectriques étudiés (et eux seuls) présentent un maximum d'absorption au-dessous de 70° K. Possibilité d'interprétation du phénomène par les variations du champ coercitif.

Nous avons étendu nos mesures antérieures (¹), (²) sur les constantes

(²) E. Grossman, *Ann. Physik*, 13, 1932, p. 681.
(³) *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 1057; *J. Acous. Soc. Amer.*, 12, 1941, p. 438.
(⁴) *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 513.
(⁵) Fret et Schiffer, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 555.

(*) Séance du 16 janvier 1956.
(¹) S. Le Montagner, J. Le Bot et Y. Allain, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1199.
(²) J. Le Bot, S. Le Montagner et Y. Allain, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1409.

diélectriques complexes de phosphates et arséniates monoalcalins à l'état de poudre, au domaine des températures situé jusqu'à 4° K et pour des fréquences s'échelonnant de 100 Hz à 1 MHz.

Les phosphates de lithium et sodium non ferroélectriques ne présentent aucune anomalie et leur constante diélectrique décroît régulièrement avec la température. Il en est de même jusqu'à 4° K pour le phosphate d'ammonium (A. D. P.) en dessous du changement de phase du premier ordre qu'il subit vers 149° K.

Par contre, les phosphates de potassium (K. D. P.) rubidium et cœsium et les arséniates correspondants *présentent tous dans leurs phases ferroélectriques respectives, des anomalies se traduisant par un maximum de* ε'' *et un point d'inflexion pour* ε' (l'amplitude du maximum croissant avec la fréquence).

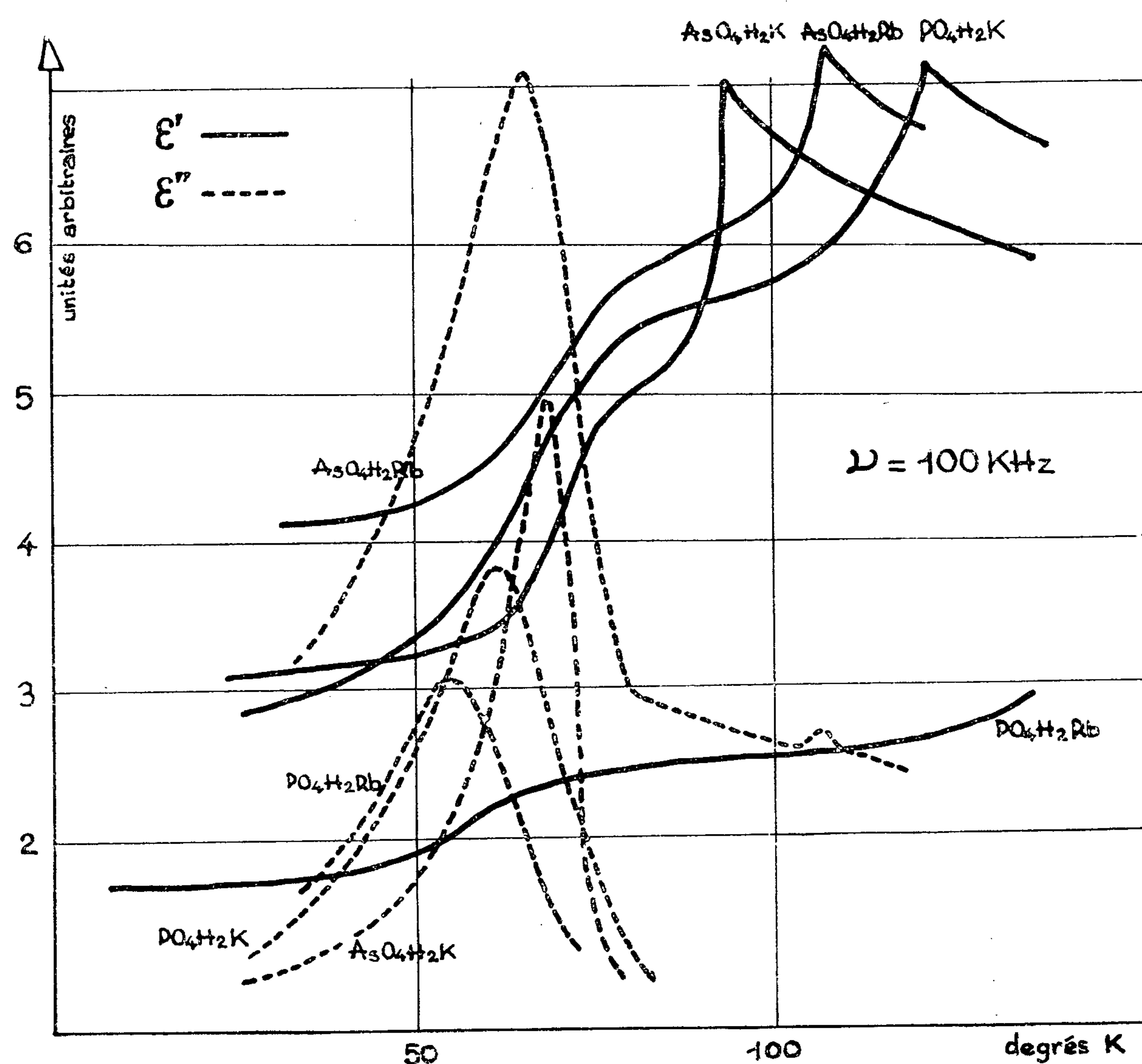


Fig. 1.

Le phénomène apparaît nettement sur les courbes relatives aux phosphates et arséniates de potassium (*fig.* 1) où le maximum de ε'' se situe à une température *pratiquement indépendante de la fréquence entre* 100 Hz

et 1 MHz, soit respectivement 63 et 70° K (± 2° K). [Les résultats expérimentaux de Lion (3) à des fréquences analogues sont donc confirmés pour le phosphate; par contre, nous trouvons pour l'arséniate une courbe très différente de la sienne.]

Les résultats relatifs au phosphate et à l'arséniate de rubidium (*fig.* 1) sont analogues aux précédents, avec des maxima de ε″ à 60 et 66° K respectivement, à toutes les fréquences.

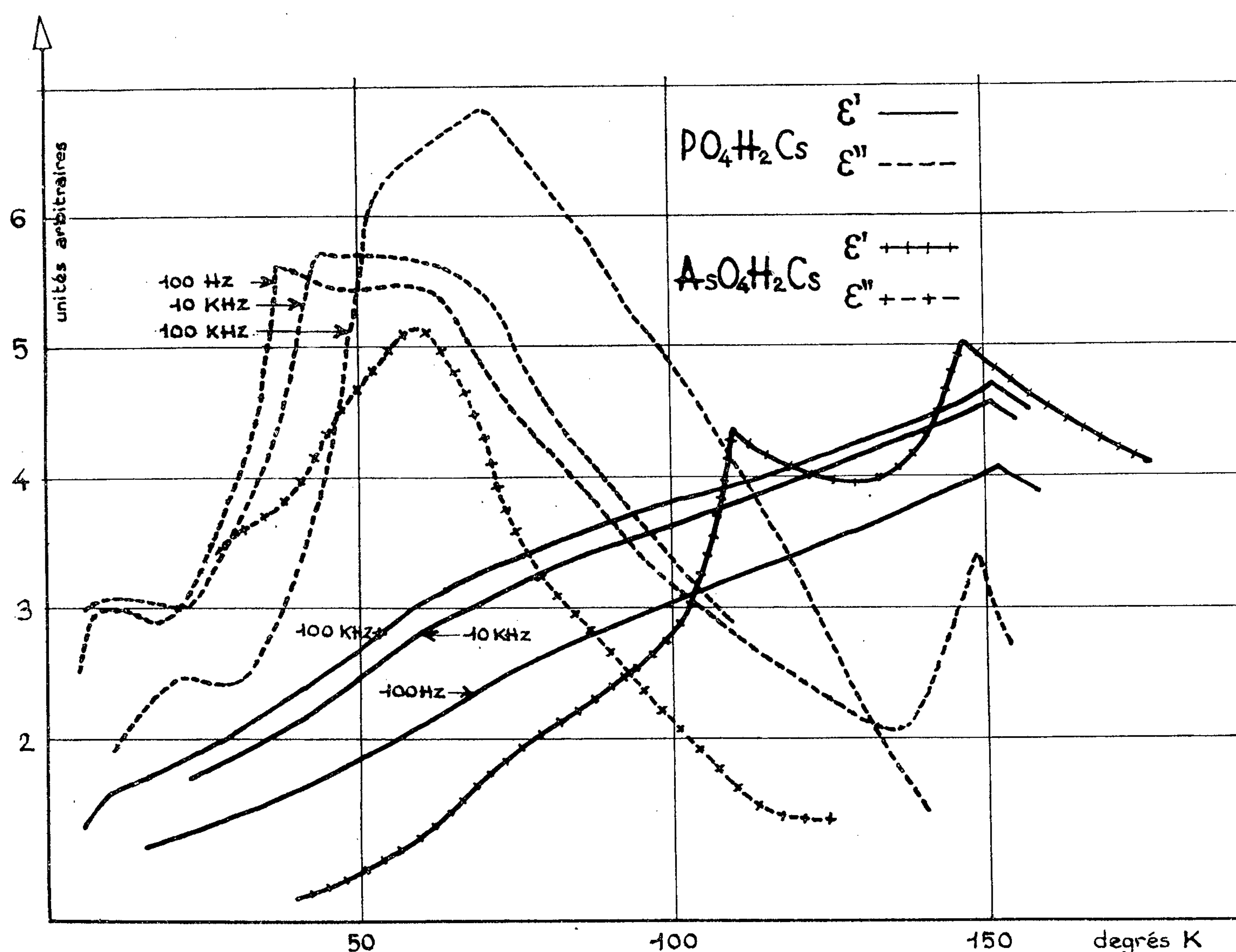


Fig. 2.

Enfin, les composés du cœsium donnent naissance à des courbes ε″ en fonction de T très dissymétriques (*fig.* 2); si pour l'arséniate la position du maximum reste à température à peu près fixe (60° K) on observe par contre *un déplacement notable pour le phosphate, accompagné d'une déformation sensible avec la fréquence.*

Accessoirement, mais il paraît utile de le signaler, l'apparition sur la

(3) R. Lion, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 329.

courbe ε' pour l'arséniate de cœsium d'un point λ caractéristique vers 108° K (± 2° K) suggère une transition de phase à cette température.

Nos résultats semblent devoir être rapprochés, au moins en ce qui concerne K. D. P., de ceux de H. M. Barkla et D. M. Finlayson [4] qui ont trouvé pour ce corps une rapide augmentation du champ coercitif E_c au-dessous de 62° K, c'est-à-dire pratiquement à la température du maximum de ε''. Ces auteurs avaient d'ailleurs cherché, mais sans succès, à relier cette variation de E_c à une modification des constantes mécaniques et *diélectriques* du corps.

Le phénomène que nous observons pourrait s'interpréter comme étant dû à une absorption dipolaire du type de Debye, mais plus ou moins perturbée par l'action du champ coercitif. Dans les corps où l'influence de ce champ reste faible, on retrouverait le déplacement habituel, en températures, du maximum de la bande avec la fréquence. Nous avons observé qualitativement un tel phénomène avec un substitué deutéré du phosphate de cœsium; des expériences sont en cours pour le préciser.

MAGNÉTISME. — *Anisotropie des spectres de résonance paramagnétique électronique dans le glycocolle irradié.* Note de MM. **Jean Uebersfeld** et **Edmond Erb**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans un travail précédent, l'un de nous avait établi — à l'aide de la résonance paramagnétique électronique — la présence de centres paramagnétiques dans diverses substances organiques diamagnétiques qui avaient été soumises au préalable à l'action de rayonnements ionisants [1], [2]. En particulier, le glycocolle $NH_2—CH_2—CO_2H$ à l'état microcristallin donnait une courbe de résonance en forme de triplet qu'il était possible d'attribuer à un radical libre de formule $R—CH_2$ obtenu par rupture d'une liaison C—C ou d'une liaison C—N [2].

Nous avons repris ces expériences sur des monocristaux de glycocolle [3] irradiés par le rayonnement mixte de la Pile de Chatillon (neutrons lents et rayons γ).

Le flux utilisé est d'environ 10^{17} neutrons/cm² (flux intégré).

Mode opératoire. — La cavité résonnante du spectromètre pour résonance paramagnétique [2], cavité cylindrique TE_{011}, se prête bien aux études d'anisotropie. En effet, le champ magnétique continu est horizontal et de

(4) *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 109.

(1) J. Combrisson et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1397.

(2) J. Uebersfeld, *Thèse de doctorat*, Paris, 1955 (sous presse).

(3) Dus à M. Martynoff.

direction fixe et le monocristal est placé en un point de l'axe vertical de la cavité. Un mandrin circulaire guide la fine tige de Pyrex (verticale) à laquelle est collé le monocristal. Une simple rotation du mandrin permet de donner à l'échantillon diverses orientations par rapport au champ magnétique, sans modifier de manière sensible le « remplissage » de la cavité.

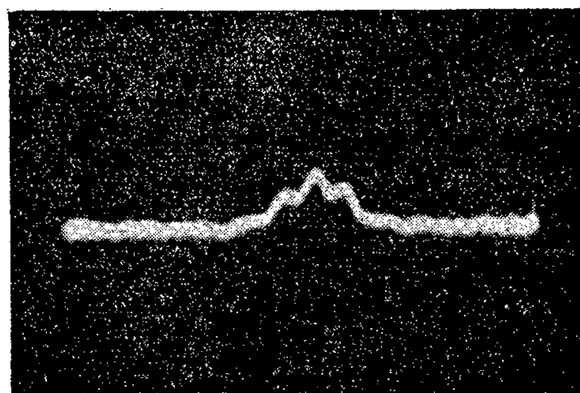


Fig. 1. — Le champ magnétique est parallèle au plan de symétrie et aux arêtes.

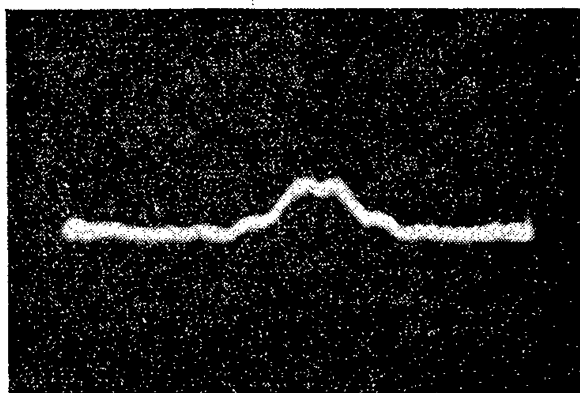


Fig. 2. — Le champ magnétique est parallèle au plan de symétrie et fait un angle d'environ 45° avec les arêtes.

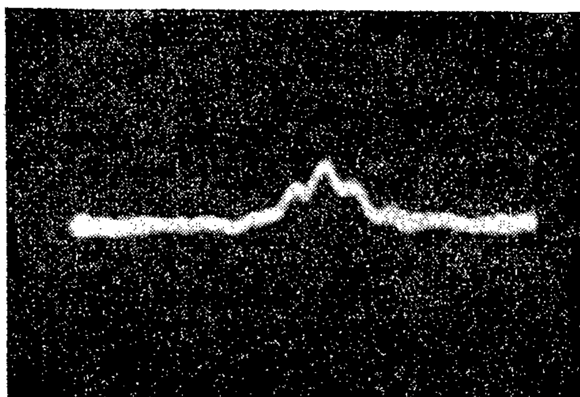


Fig. 3. — Le champ magnétique est opposé à celui de la figure 1.

Résultats. — Le glycocolle est monoclinique; le cristal comporte un groupe d'arêtes parallèles.

Le plan de symétrie est parallèle à ces arêtes et l'axe de symétrie est perpendiculaire au plan de symétrie.

Nous avons fait tourner le cristal :

1° autour d'un axe Ox parallèle à l'axe de symétrie du cristal (le champ magnétique reste orthogonal à cet axe);

2° autour d'un axe Oy parallèle aux arêtes (donc au plan de symétrie cristallin).

Dans tous les cas une anisotropie du spectre de résonance paramagnétique a pu être observée, ainsi que le montrent les oscillogrammes 1 et 2.

D'autre part les deux faits suivants doivent être notés :

A. Comme on pouvait s'y attendre, l'anisotropie observée respecte la symétrie du cristal. Dans la rotation autour de Ox, on retrouve le même spectre pour deux orientations opposées du champ magnétique continu (oscillogrammes 1 et 3).

Dans la rotation autour de Oy on retrouve le même spectre pour deux orientations du champ magnétique symétriques par rapport au plan de symétrie.

Par ailleurs l'ensemble des spectres ne semble pas comporter plus d'éléments de symétrie que le cristal.

B. Pour de nombreuses orientations le spectre n'a plus l'allure du triplet trouvé dans le cas des poudres de monocristaux orientés au hasard. Certaines raies disparaissent, des raies nouvelles apparaissent dont l'écartement change avec l'orientation; seule est conservée une symétrie de l'ensemble du spectre par rapport à la position de la raie $g = 2$ (raie du spin libre).

Des études sont en cours pour relier la forme du spectre à la structure de la molécule et du cristal.

Il semble nécessaire, pour interpréter l'allure générale des spectres, de faire intervenir les *deux radicaux* créés par la rupture d'une liaison.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Propagation ionosphérique des ondes décamétriques et forme des tops de seconde provenant d'émetteurs étalons à modulation d'amplitude*. Note de MM. **Jean Bouchard** et **Albert Helaine**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La forme des oscillogrammes des tops de WWV et WWVH est étudiée et rattachée aux conditions actuelles de propagation ionosphérique. On en tire quelques conclusions relatives à ces conditions et à l'utilisation optimum des signaux horaires.

Nous avons signalé antérieurement [1] les déformations caractéristiques éprouvées par les signaux dont la propagation s'effectue dans les régions de forte activité aurorale.

Poursuivant ces recherches, nous avons enregistré depuis plusieurs années et examiné les tops de seconde de WWV (NBS) sur 5, 10, 15 et 20 MHz et de WWVH (Hawaï) sur 10 et 15 MHz. Ces signaux sont émis, dans des conditions de haute précision, avec une forme parfaitement

---

[1] J. Bouchard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 220.

définie (cinq cycles à 1000 Hz représentant, à chaque intervalle de 1 s, cinq signaux utiles de forme et de durée déterminées). L'emploi d'un oscillographe à grand écran rémanent permet de suivre l'évolution des phénomènes au cours de la réception et de limiter le nombre des enregistrements photographiques. Des antennes directives orientables assurent une détermination de l'azimut de réception et la séparation éventuelle de WWV, WWVH et MSF ou, au contraire, facilitent l'enregistrement simultané des signaux synchrones de WWV et WWVH séparés de 25 ms environ à l'arrivée.

1. Lorsque les conditions de propagation ne provoquent pas de perturbation importante — ce qui concorde avec des champs de réception moyens pendant plusieurs heures, assez longtemps après leur stabilisation sur une fréquence donnée, et pour des parcours entièrement diurnes sur 15 et 20 MHz — les oscillogrammes sont réguliers et conformes au schéma de l'émission avec toutefois une phase de début du premier cycle non nulle mais faible et constante d'un top au suivant. Ce phénomène semble attribuable au fonctionnement de l'émetteur et du récepteur.

2. Dans bien des cas les enregistrements, qui seront publiés ailleurs, révèlent des perturbations complexes que nous avons classées d'après la forme observée et rattachées à plusieurs hypothèses concernant la propagation.

a. Les amplitudes des différents cycles d'un top sont inégales, la forme des courbes est légèrement perturbée, la phase initiale notable ($\pi/6$ à $\pi/3$) et ces caractères varient d'un top au suivant. Le signal enregistré est dû à la superposition de signaux relatifs à des trajets légèrement différents dans l'ionosphère ayant amené des retards inégaux ou des polarisations différentes des ondes porteuses. Le signal émis peut être reconstitué graphiquement à partir de l'oscillogramme.

b. Les enregistrements du top sont presque corrects ou plus souvent présentent les caractères 2 *a*, mais, en outre, on observe la présence d'un signal supplémentaire, précédant ou suivant (parfois les deux) le signal principal, d'amplitude nettement inférieure et sans relation de phase avec lui. Généralement le signal supplémentaire comporte moins de cinq cycles et se compose en partie avec le signal principal en le déformant. Les perturbations sont variables d'un top au suivant mais présentent un certain caractère de stabilité lorsque le champ est anormalement élevé ou très petit. Un petit signal précédant le signal principal correspond vraisemblablement à un nombre de bonds inférieur avec une absorption plus grande, le signal intense bénéficiant sans doute d'une focalisation. Le petit signal postérieur est dû souvent à une déviation latérale atteignant 20° vers le Sud pour le trajet Washington-Dijon; l'allongement est bien en rapport avec les 2 ou 3 ms généralement mesurées. Ce phénomène apparaît

d'ailleurs au lever du jour pour le signal principal. D'après les indications de l'antenne directive, le signal postérieur provient parfois, pendant quelques minutes, d'une région réfléchissante située dans la direction opposée à l'émetteur.

c. Les enregistrements révèlent des perturbations qui rendent le signal méconnaissable. On observe souvent ces anomalies avant la disparition pratique des signaux ou lors de perturbations magnétiques. Le phénomène est fréquent sur WWVH (15 MHz) dont le trajet normal traverse les régions polaires. On l'observe sur WWV (20 MHz) reçu par l'arc mineur, rarement lorsque le trajet s'effectue par l'arc majeur. Ce phénomène paraît caractéristique d'une stratification instable de l'ionosphère.

Ainsi l'enregistrement des tops des émetteurs étalons fournit un moyen rapide pour apprécier les conditions de propagation ionosphérique actuelles sur un trajet déterminé. Poursuivi de façon continue, et automatiquement repéré dans le temps, il est susceptible de donner des renseignements sur l'évolution de ces conditions et aidera à les rapprocher d'autres phénomènes géophysiques.

Réciproquement ces conditions doivent être prises en considération pour l'emploi des signaux horaires ([2]). Il résulte de nos observations que dans le cas 1 la précision d'un repérage photographique fourni par un oscillographe bi-courbe atteint sans difficulté quelques centièmes de milliseconde, susceptible d'amélioration par un jeu de moyenne; dans le cas 2 *a* la variabilité de la phase initiale amène la précision à moins de 0,1 ms; le cas 2 *b* exige des hypothèses d'interprétation et le cas 2 *c* ne peut fournir qu'une mesure grossière inférieure à 1 ms. Il semble que, durée de propagation mise à part, l'enregistrement complet du signal procure la précision optimum et doit au moins servir de contrôle dans les mesures de haute qualité pour l'utilisation de toute autre méthode de réception où la forme du top influence nécessairement le retard instrumental.

PHYSIQUE DE L'INFRAROUGE. — *Analyse de gaz par absorption infrarouge non dispersive*. Note de M. **Karl Friedrich Luft**, présentée par M. Maurice Roy.

Dans sa forme originale l'analyseur de gaz, fondé sur le principe de la réception sélective ([1]), ([2]), s'applique difficilement aux problèmes d'analyse

([2]) B. Decaux, *Annuaire du Bureau des Longitudes*, 1956; N. Stoyko, *Ve Congrès International de Chronométrie*, *Procès Verbaux et Mémoires*, 1, p. 159.

([1]) K. F. Luft, *Z. tech. Phys.*, 24, 1943, p. 97.

([2]) A. H. Pfund, *Science*, 90, 1939, p. 326.

où le chevauchement des bandes d'absorption des différents constituants du mélange est appréciable. Pour compenser les effets perturbateurs de ce chevauchement et améliorer la sélectivité de la méthode on n'a trouvé jusqu'à présent que des procédés relativement compliqués, par exemple celui de la combinaison de la méthode de la réception sélective avec celle du filtrage négatif [3].

Une nouvelle méthode [4] étudiée dernièrement dans les laboratoires de l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques permet d'obtenir des résultats analogues avec un dispositif qui est, au contraire, considérablement plus simple que celui utilisé actuellement. La figure 1 montre schématiquement ce dispositif.

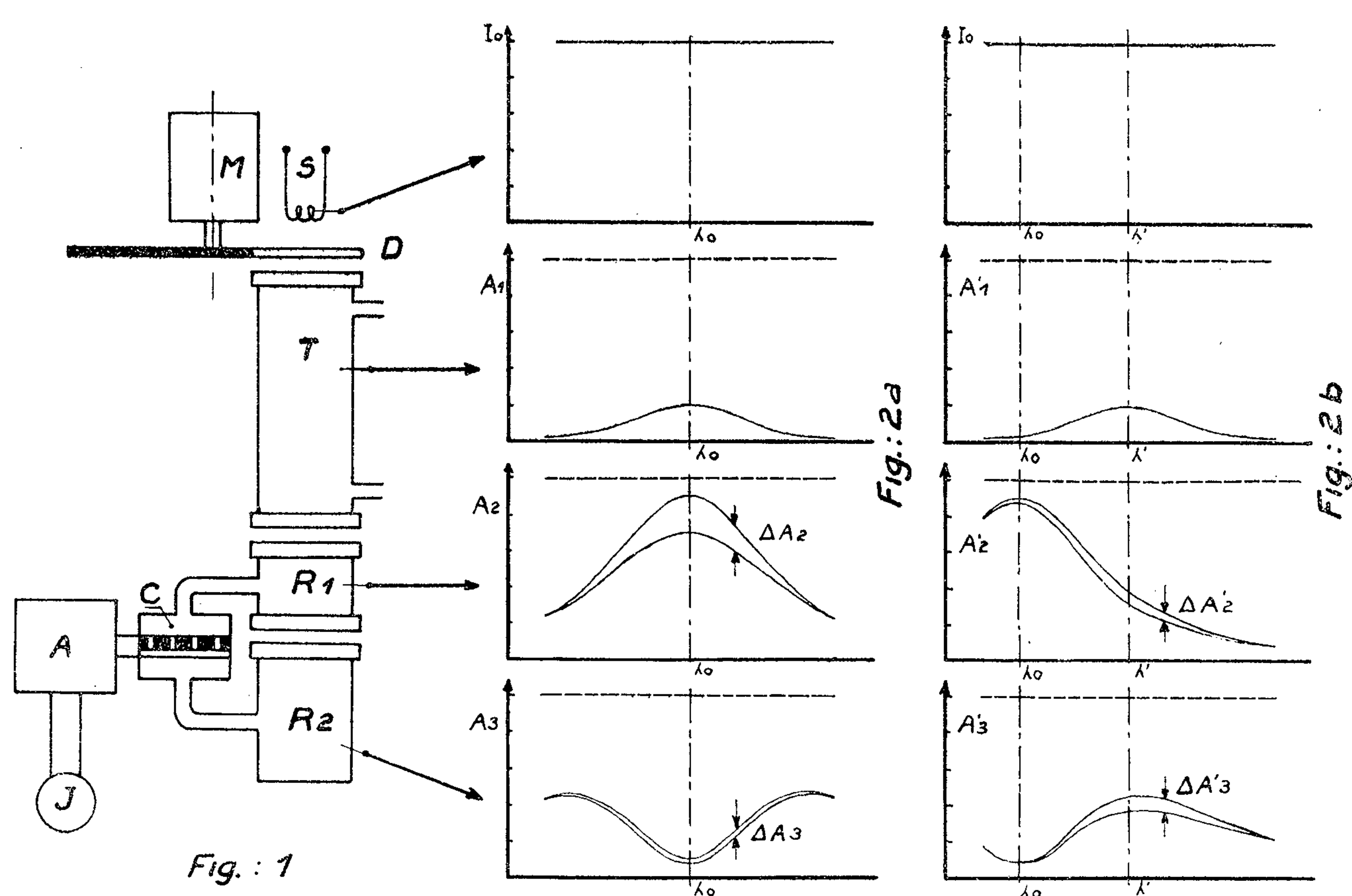


Fig. : 1

Les radiations infrarouges, partant de la source S, sont modulées par le secteur tournant D et entrent, après leur passage dans le tube T contenant le mélange à analyser, dans le récepteur constitué par les deux chambres R_1 et R_2 de longueurs différentes et contenant le gaz que l'on veut doser dans le mélange. La différence de pression, produite par la répartition asymétrique des phénomènes d'absorption dans ces deux volumes du gaz récepteur, est détectée au moyen du condensateur à membrane C, branché entre les deux chambres. Le signal électrique correspondant est mesuré, après amplification dans l'amplificateur A, avec l'instrument de mesure J.

---

(3) E. H. Woodhull, E. H. Siegler et H. Sobcov, *Ind. Engng. Chem.*, 46, 1954, p. 1396.
(4) K. F. Luft, Brevet français, n° 691.222 du 7 mai 1955.

La figure 2*a* donne un aperçu de l'absorption A_1, A_2, A_3, dans les différentes cuves consécutives, en fonction de la longueur d'onde autour du centre λ_0 d'une raie de rotation de la bande d'absorption du gaz récepteur. Les paramètres tels que la pression et la concentration du gaz récepteur, et les longueurs des cuves, sont choisis de façon que $A_1 = 0{,}2$, $A_2 = 0{,}9$ et que

$$\int A_2\,d\lambda \approx \int A_3\,d\lambda.$$

ΔA_2 et ΔA_3 sont les diminutions de A_2 et A_3, si $A_1 \neq 0$. Ainsi l'effet de mesure, en fonction de A_1, est déterminé par la différence $\int(\Delta A_2 - \Delta A_3)\,\delta\lambda$. Étant donné que $(\Delta A_2 - \Delta A_3)$ décroît rapidement sur les flancs de la raie, s'annule et change de sens, c'est surtout ΔA_2 au voisinage du centre de la raie qui détermine sa valeur.

La figure 2*b* montre les phénomènes analogues pour une raie d'un gaz étranger, dont le centre λ' est déplacé par rapport à λ_0. Dans ces conditions, nous avons $\int(\Delta A'_2 - \Delta A'_3)\,d\lambda \approx 0$, c'est-à-dire que l'effet perturbateur du chevauchement sur le zéro de la mesure est compensé.

En réalité il faut appliquer ces considérations à l'ensemble des raies, dont les intensités sont réparties d'après la loi de Maxwell-Boltzmann. On reconnaît facilement que la sensibilisation du dispositif photométrique est beaucoup plus limitée qu'avec un récepteur sélectif normal aux centres des raies les plus intenses des bandes du gaz récepteur.

Les résultats expérimentaux, que nous décrirons ailleurs, ont entièrement confirmé ces conceptions. On n'obtient pas seulement une sélectivité considérablement plus élevée qu'avec la méthode habituelle, mais le choix des différents paramètres procure la faculté de compenser l'influence d'un gaz perturbateur pour une certaine marge de la composition du mélange à analyser. Comme les deux radiations, comparées dans le récepteur différentiel, proviennent de la même source et parcourent le même chemin optique, la stabilité est meilleure que dans les systèmes à faisceaux séparés.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion des rayons γ de 2,62 MeV par le champ électrique des noyaux de plomb.* Note (*) de MM. **Lazare Goldzahl**, **Philippe Eberhard**, **Eichi Hara** et **Jacques Mey**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans nos publications précédentes ([1]) nous avons décrit notre méthode de

(*) Séance du 16 janvier 1956.

([1]) L. Goldzahl et Ph. Eberhard, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 965; Ph. Eberhard et L. Goldzahl, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2304.

mesure de la diffusion élastique des rayons γ de 1,33 MeV par le plomb, l'uranium et l'étain et donné les résultats de nos expériences. Les valeurs trouvées nous ont conduits à admettre l'existence d'une troisième composante de la

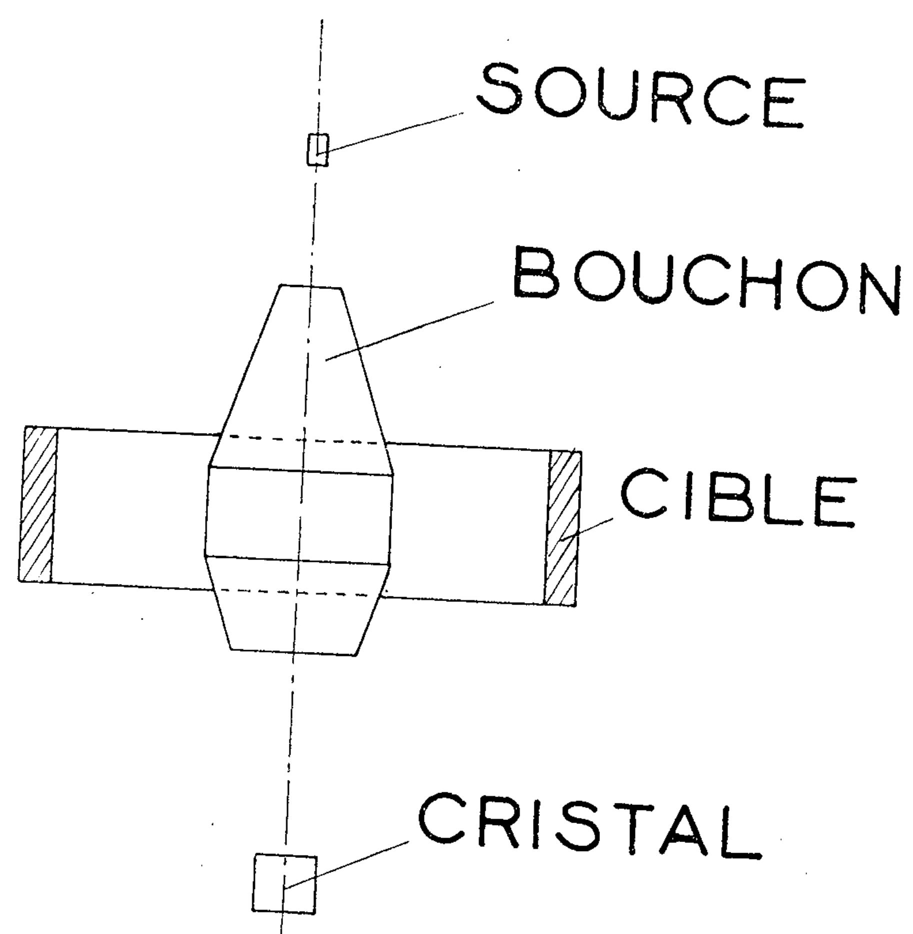


Fig. 1.

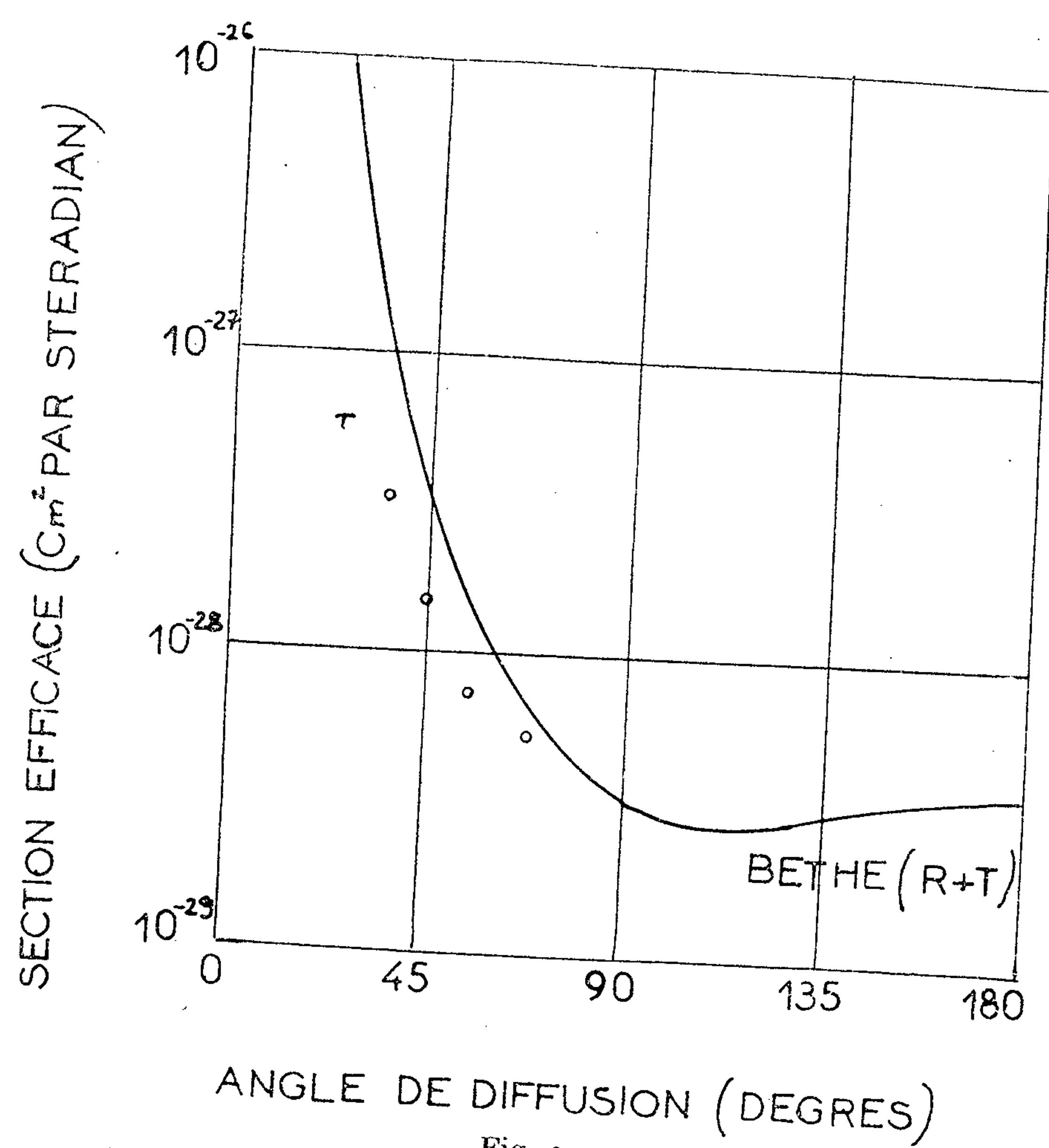


Fig. 2.

diffusion élastique que nous avons identifiée à la diffusion par le champ électrique des noyaux (effet Delbrück).

Nous poursuivons l'étude de l'effet Delbrück en mesurant la diffusion élastique des γ de 2,62 MeV. Notre méthode de mesures actuelle est analogue à la précédente, mais nous utilisons une source de 200 mC de mésothorium, un cristal de iodure de sodium plus gros ($4\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$) des cibles cylindriques disposées selon la figure 1 et un dispositif électronique plus rapide réduisant davantage les effets d'empilements

Nous donnons figure 2 la diffusion Rayleigh et Thomson des γ de 2,62 MeV par du plomb d'après un calcul de Bethe [2] ainsi que les résultats de nos mesures pour 35, 45, 55 et 70°; les erreurs sont très probablement inférieures à 30 %. Ces résultats s'interprètent comme ceux que nous avons obtenus avec le ^{60}Co. En effet si l'on attribue quelque validité aux calculs de Bethe, ils impliquent l'existence d'une nouvelle composante de la diffusion élastique en interférence destructive avec les diffusions Rayleigh et Thomson. Pour 70° cette composante est très faible car on retrouve la section efficace calculée par Bethe.

Pour 25° nous avons obtenu une borne plus supérieure de la section efficace 6 mb/st qui est plus de 10 fois inférieure à la section efficace calculée par Bethe et peu supérieure à la section efficace obtenue pour 35°. Il y aurait là un argument très fort en faveur de cette interprétation.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la discrimination γ-particules dans la méthode photographique corpusculaire*. Note (*) de MM. **Pierre Cüer** et **Henri Braun**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a cherché à appliquer les idées de P. Cüer sur la dispersion granulaire des images latentes de diverses radiations aux problèmes corpusculaires des discriminations γ, α et α, p ou β, α et β, p. On obtient avec des émulsions Ilford C2 et E 1,50 μ, des traces α et p dans un voile acceptable sous une intensité γ maximum de l'ordre de 30 000 r et β (rapides) de l'ordre de $\sim 2.10^{11}$ par cm². Pour les Ilford G 5, on peut admettre $\sim$ 1 000 r.

D'après les idées de P. Cüer [1] expérimentées par P. Cüer et R. Schmitt [2] dans des émulsions nucléaires courantes, les images latentes de diverses radiations dans un même type de grain sensible se différencient principalement par l'importance relative des amas, disposés pour la plupart en surface. Le nombre des centres de sensibilité et leur importance initiale étant déterminés

(2) W. G. Davey, *Proc. Phys. Soc.*, **66**, 1953, p. 1059.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) P. Cüer, *Sc. et Ind. Photogr.*, **21**, 1950, p. 161 et Note en publication.

(2) P. Cüer et R. Schmitt, *Sc. and Appl. of Photogr. Proc. Conf.*, Londres 1953, p. 128, et Note en publication.

par la nature même de l'émulsion, toute exposition corpusculaire ou γ (très rapide $\sim 10^{-12}$ s) forme des agglomérations par grain dont le volume individuel est en corrélation avec l'énergie spécifique dépensée. Le problème de la discrimination de deux rayonnements se ramène donc, selon ces hypothèses, à la différenciation physico-chimique nette d'amas de différentes grandeurs.

Dans le but initial de vérifier ce mécanisme, nous avons sélectionné les deux facteurs importants et solidaires de cette différenciation (²) : — le rayonnement infra-rouge qui redistribue l'image latente, et pour certaines conditions de λ et d'intensité, améliore le triage des amas, — les révélateurs, dont le pouvoir de réduction peut être ajusté dans notre conception (pH, rH et pAg) pour développer seulement certaines classes d'amas, les révélateurs à la limite, appelés « critiques » faisant apparaître seulement les plus gros amas. Pour des raisons de sensibilité et de continuité des traces, les révélateurs solvants et très réducteurs tels ID^{19} utilisés généralement en physique corpusculaire sont, au contraire, uniformisants, puisque développant même les petits amas. Nous avons étudié les principaux genres connus de développateurs pour les appliquer à notre problème. Nous avons attaché une importance particulière à l'étude des révélateurs non solvants, c'est-à-dire, sans sulfite et qui laissent porter la discrimination sur la surface même des grains. A notre connaissance, les essais de discrimination γ-particules avaient été tentés jusqu'ici empiriquement, soit par attaque de l'image latente, soit par sous-développements divers (³), soit par simple effet Herschel (⁴) avec des flux de quelques centaines de r.

Conditions expérimentales. — Les émulsions sont exposées à des flux variables de lumière blanche ordinaire (L), α du Po, β du ^{204}Tl et γ (source Ra-Be). Pour utiliser, avec le maximum d'effet, l'influence discriminatrice des longueurs d'ondes infra-rouge (IR) signalée par P. Cüer et R. Schmitt, nous avons utilisé des filtres Schott RG 7 et RG 10 (⁵) appelés dans le texte IR 7 et IR 10.

Pour les C_2, le temps utile est plus court que pour les G_5 en raison de leur sensibilité au rouge lointain (3 mn et 10 mn, lampe Mazda 375 W, 10 cm plaque). Les pH, rH et pAg sont précisés au potentiomètre Philips. A l'aide d'un révélateur au sulfite à pH ~ 8 (ajusté grâce aux composantes, acide borique + carbonate), amené à rH voisin du seuil d'oxydo-réduction, nous avons obtenu des traces α visibles dans environ 200 rγ pour les Ilford C_2 et E_1, résultats analogues à (³). Remarquons ici que les densités globales α pour une même exposition sont plus importantes dans les G_5 avec ID_{19} que dans les C_2. Par contre, elles sont inférieures en utilisant un révélateur à pH 8

(³) C. HAENNY et M. GAILLOUD, *Man. Soc. Vand. Sc. Nat.*, 10, 1952, p. 271 ; H. FARAGGI, A. BOURET et M. COHEN, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 105 A.

(⁴) A. GOLDSTEIN et C. H. SHERMAN, *Rev. Sc. Inst.*, 23, 1952, p. 267.

(⁵) E. SCHOPPER, S. MAGUN et W. BRAUN, *Zeit für Naturf*, 6a, 1951, p. 338 et comm. personnelle.

et à rH seuil. Pour l'émulsion G_5, le résultat est beaucoup moins favorable, même en faisant précéder le développement de l'exposition IR (renforcement α, β et γ, diminution L). Par contre, dans ces G_5, en faisant croître les amas de l'image latente, grâce à un prédéveloppement à pH 8 suivi d'une exposition infrarouge (10 mn) et d'une révélation plus énergique (avec beaucoup de BrK cependant) on peut discriminer les traces α et p dans un fond γ de l'ordre de 1 000 r. Soit : Exposition. Prédéveloppement à pH 8, 6 mn, lavage 10 mn, $IR_7 + 10$ (10 mn à 2 h 30). $ID_{19} + 20$ g BrK par litre, 2 mn. Fixage (*fig.* 5). En poursuivant nos idées sur la structure de l'image latente, nous avons tenté alors d'attaquer, après les prédéveloppements, les amas argentiques déjà évolués (hypo, acide chromique etc.). Les densités globales L, β, γ sont très diminuées, tandis que α reste sationnaire dans les meilleures conditions, ce qui semble, *a priori*, favorable. La discrimination des α individuelles est cependant très difficile en raison de leur discontinuité. Il semble bien, en règle générale, au moins pour un révélateur assez critique que l'attaque de l'image soit moins discriminatoire que son renforcement.

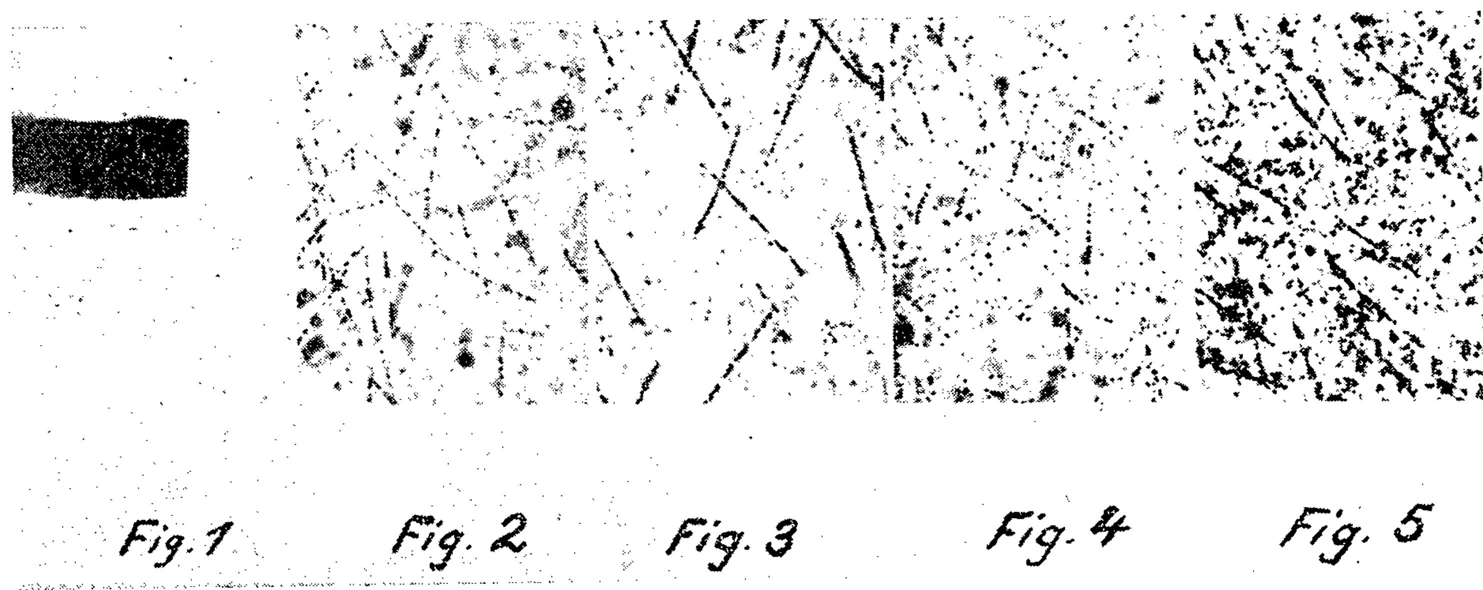


Fig. 1. — C_2 Ilford-50 μ. Fond γ de 10 000 r + spot α P_0. Dans la partie exposée à une post-lumination IR_{10} (à gauche), le spot α est bien développé, dans la partie non exposée (à droite), le spot n'est pas du tout visible.

Fig. 2. — C_2 Ilford-50 μ. Traces α avant intensification d'un champ dans un voile $\gamma \sim 10\,000$ r. Même processus.

Fig. 3. — C_2 Ilford-50 μ. Traces α après intensification au chlorure mercurique. Même processus.

Fig. 4. — E_1 Ilford 50 μ. Traces α avant intensification dans un voile γ de 15 000 r.

Fig. 5. — G_5 Ilford 10 μ. Traces α dans un voile $\gamma \sim 1\,000$ r.

Dans une deuxième phase de nos expériences, nous avons pensé améliorer la sélection des amas redistribués par irradiations infra-rouges en utilisant des révélateurs critiques non solvants. Nous avons tout d'abord étudié des révélateurs où l'instabilité électrochimique due à l'absence de sulfite est compensée par la présence d'acide ascorbique. Le complexe acide ascorbique-hydroquinone et surtout acide ascorbique-génol, a cependant des propriétés réductrices importantes. Les densités sont nettement plus élevées que pour des

révélateurs critiques et l'effet IR est généralement négatif pour toutes les radiations dans les émulsions C 2 et G 5 comme avec le ID_{19} normal. Les conditions sont donc défavorables à la discrimination des traces isolées. Nous avons alors cherché à obtenir des séries de révélateurs « tangents » à des valeurs plus ou moins critiques de pH et rH sans acide ascorbique. Ces révélateurs sont cependant beaucoup trop instables en l'absence de sulfite et les résultats, parfois spectaculaires, ne sont pas assez reproductibles pour être conseillés même avec des techniques rapides. Nous avons donc préféré utiliser les propriétés discriminatoires du BrK utilisé à proportion optimum envers les seuils d'apparition des différentes radiations. Afin d'éviter l'amorçage sporadique de la révélation, il devient alors indispensable non pour 10 μ, mais pour 50 μ (ou plus) de bien tamponner l'émulsion et le révélateur par un bain préalable à pH $\sim$10.2. Avec cette méthode, dans la partie herschellisée, les densités globales α ou p apparaissent généralement quelques minutes avant les densités γ ou β. La discrimination peut ainsi être effectuée en agissant sur le temps d'apparition des seuils. Une méthode couramment utilisée dans notre laboratoire peut s'écrire : Exposition. IR-10.3 mn. Bain préalable pH $\sim$10.2. Développement au KBr $\sim$ 5 mn. Acétate d'argent. Fixage, éventuellement intensification au chlorure mercurique. Comme les traces sont assez discontinues avec cette faible révélation, nous renforçons par un procédé adaptable aux particules (6). La fin du développement pouvant être elle-même renforçatrice à l'aide d'acétate d'argent [Bain préalable à pH 10,2 : 138 cm^3 de borate, solution contenant 4 g NaOH et 12.4 g d'acide borique par litre et 112 cm^3 NaOH (0.1 n)]. Révélateur, 138 cm^3 borate, 112 cm^3 NaOH, 1,4 g hydroquinone, 1,5 g KBr (*fig.* 1, 2, 3, 4).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouveaux essais de désactivation de l'iodure d'argent en tant qu'agent glaçogène.* Note de M. **Robert Picca**, présentée par M. Charles Maurain.

L'évaporation de vapeur d'eau et la sublimation de glace à partir de noyaux d'iodure d'argent semblent leur faire perdre leur propriété glaçogène. L'action désactivante de la lumière ultraviolette est confirmée. L'activité de l'iodure décroît également avec le temps.

Une nouvelle technique a été utilisée ici pour vérifier l'effet désactivant des condensations de vapeur d'eau et des actions glaçogènes préalables.

Le dispositif expérimental comprend une chambre froide de capacité 90 l dont les parois sont tapissées de velours noir. Au fond de la cuve est placé

---

(6) H. Braun, J. Cornil et G. Meuleman, Bergamo, 1952; J.-P. Lonchamp et M. Morgenthaler, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 803.

un générateur de vapeur d'eau constitué par une boîte de Petri remplie d'eau vaporisée par une résistance chauffante; un brouillard homogène est ainsi créé dans toute l'enceinte. Les noyaux d'iodure d'argent sont captés suivant la technique de Dessens et Fert [1] par des fils d'araignée longs d'une dizaine de centimètres et tendus sur des supports en fils de laiton. La captation des noyaux est obtenue en déplaçant les fils dans une atmosphère où brûle un charbon imprégné d'iodure.

L'introduction de fils fraîchement pollués dans le brouillard surfondu produit sur ceux-ci des glaciations lorsque la température est comprise entre — 4 et — 7° C. Éclairés par un faisceau lumineux, les cristaux qui se forment sur les fils sont nettement visibles à l'œil nu et peuvent être photographiés.

L'immobilisation des noyaux sur les fils permet de leur faire subir l'un des traitements suivants :

1° *a*. Condensation suivie d'une évaporation (C + E) : les fils pollués sont introduits dans le brouillard à température supérieure au seuil d'activité de l'iodure (au-dessus de — 4°). Après avoir attendu qu'ils se soient recouverts de gouttelettes liquides, les fils sont retirés de la chambre froide jusqu'à complète évaporation des gouttelettes, puis remis dans le brouillard entre — 5 et — 10° C.

b. Condensation sans évaporation (C) : les fils pollués sont introduits à la même température que dans le cas précédent mais maintenus dans le brouillard que l'on refroidit progressivement jusqu'à une température comprise entre — 5 et — 10° C.

2° Les fils pollués sont introduits dans le brouillard entre — 4 et — 7° C de façon à produire des cristaux de glace sur les fils.

a. Fusion (F) : les fils chargés de glace sont retirés un court instant de la cuve de façon à faire fondre les cristaux, puis remis dans le brouillard surfondu.

b. Fusion suivie d'une évaporation (F + E) : même processus que le précédent mais on attend la complète évaporation des gouttelettes provenant de la fusion avant de remettre les fils dans la chambre froide.

c. Sublimation (S) : après formation des cristaux sur les fils, on supprime le brouillard en arrêtant le générateur de vapeur d'eau. On attend la complète sublimation de la glace, après quoi le générateur est de nouveau mis en marche.

Le degré de désactivation est apprécié en comparant l'abondance des centres de congélation sur les fils traités avec celle que présentent des fils témoins non traités identiquement pollués (pour les traitements 1° *a*, *b*)

---

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 606.

ou avec celle que présentaient les fils lors des premières actions glaçogènes (pour les traitements 2° *a*, *b*, *c*).

Les glaciations n'apparaissent que rarement sous forme de cristaux isolés permettant un comptage des particules, le plus souvent la glace recouvre les fils suivant des barres discontinues, phénomène rendant plus incertain l'interprétation des expériences.

Les résultats, portant sur plusieurs centaines d'essais, sont non seulement variables avec le traitement mais peuvent différer notablement d'une expérience à l'autre pour un même traitement.

Une première classification qualitative des résultats peut être faite en considérant les cas de désactivation totale ou pratiquement totale, les cas de désactivation partielle pour lesquels le nombre de centres glacés a diminué dans des proportions variables et les cas de désactivation nulle ou très peu sensible. Le tableau ci-dessous donne les pourcentages approximatifs des différents cas de désactivation pour chaque traitement :

	C + E.	F + E.	S.	C.	F.
Désactivation totale (%)	35	35	25	15	0
» partielle (%)	60	60	50	35	60
» nulle (%)	5	5	25	50	40

Il apparaît donc que c'est principalement après une évaporation ou une sublimation de vapeur d'eau à partir des noyaux que les désactivations sont les plus nombreuses. Il est possible que ce phénomène affecte, d'une manière d'ailleurs inconnue, la surface des noyaux. Ce processus de désactivation est à rapprocher de celui par adsorption préalable mentionné par Birstein (²).

A noter que s'il arrive qu'un premier traitement ne désactive pas l'iodure, plusieurs traitements successifs arrivent généralement à lui faire perdre son activité. D'autre part, il ne semble pas que la température de formation des noyaux influe sur leur faculté de désactivation. En effet, aucune différence sensible n'a été observée entre des noyaux produits par des charbons brûlant en atmosphère confinée et ceux provenant de charbons dont l'ignition était activée par un jet d'air.

Des essais de régénération de l'activité des noyaux ont été tentés en mettant l'iodure désactivé sous vide pendant 1 ou 2 h. Aucune réactivation n'a été observée, le phénomène de désactivation ne semble donc pas dû à une simple adsorption préalable de vapeur d'eau mais à une altération plus profonde de la structure superficielle du noyau.

L'influence de la lumière ultraviolette a été étudiée en exposant des fils pollués à 50 cm d'un arc à vapeur de mercure pendant des temps

---

(²) *Geophys. Research Papers*, n° 32, 1954.

variables. L'expérience donne une désactivation de la plupart des noyaux pour un temps d'exposition supérieur à 30 mn environ, ce qui est conforme aux observations faites par Inn ([3]).

Enfin d'autres expériences ont montré que le nombre de noyaux actifs diminuait avec le temps; une désactivation de 90 % des noyaux a été par exemple constatée après un vieillissement de 5 jours et de 95 % au bout de 10 jours. Si la décroissance n'est pas constante d'une expérience à l'autre, elle est dans tous les cas très nette; la désactivation totale des noyaux peut être obtenue au bout d'un temps variant de 10 à 20 jours. Cette vitesse de désactivation est nettement inférieure à celle donnée par Weickmann ([4]). Cet auteur a observé une décroissance de rapport 1/1000 en une nuit, mais on doit remarquer que, dans ses expériences, les particules d'iodure ont déjà fonctionné une fois comme noyaux glaçogènes; la perte de leur activité serait due à une sublimation ou une fusion suivie d'évaporation conformément aux résultats exposés ci-dessus.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'idéalité, établie par cryométrie, des solutions de fluorure de sodium dans le chlorure de sodium fondu.* Note de MM. **Yves Doucet**, **Michel Bizouard** et Mlle **Christiane Netzer**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les résultats expérimentaux relatifs à la cryométrie des solutions de fluorure de sodium dans le chlorure de sodium fondu suivent la loi de Schröder-Le Chatelier, modifiée par Haase, qui est établie pour des solutions idéales. L'idéalité s'étend jusqu'à la concentration eutectique.

Nous avons déjà cité un exemple de solution électrolytique idéale : le mélange à anions communs du nitrate d'argent et du nitrate de potassium fondus ([1]).

Pour expliquer l'idéalité, malgré la grandeur des interactions ioniques il faut admettre une dissociation totale des sels à toutes les concentrations. Alors, si les interactions des ions Ag^+ entre eux et des ions K^+ entre eux, sont les mêmes que celles des ions Ag^+ avec les ions K^+, l'énergie interne n'est pas modifiée par l'introduction du nitrate d'argent dans le nitrate de potassium fondu. L'énergie de mélange étant nulle il n'y a pas d'effet calorifique : la solution est « athermique ». De plus, si les ions Ag^+ et K^+ sont indiscernables c'est-à-dire occupent le même volume d'espace, l'analyse combinatoire donne pour le nombre de complexions et par suite pour l'entropie molaire de

---

([3]) *Bull. Amer. Met. Soc.*, 32, 1951, p. 132.
([4]) *Bull. Obs. Puy de Dôme*, 1955, p. 33.

([1]) Y. Doucet et J. Le Duc, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 52.

mélange l'expression,

$$S_m = -R(N_1 \operatorname{Log} N_1 + N_2 \operatorname{Log} N_2)$$

c'est-à-dire que la solution est « régulière ». Le calcul ne nécessite pas un état d'ordre particulier dans la solution. Remarquons cependant que la fusion résulte de la disparition de réseaux cristallins du même type rhomboédrique pour les deux sels.

Étant athermique et régulière, la solution est idéale.

Le raisonnement ci-dessus doit s'appliquer aux molécules NaCl et NaF qui ont le même cation et des anions de rayons cristallographiques peu différents 1,81 et 1,36 Å. Pour le vérifier nous avons fait la cryométrie du fluorure dans le chlorure pris comme solvant. Les concentrations vont jusqu'à la molalité 7,78 c'est-à-dire $N_2 = 0,312$ qui est la fraction molaire eutectique du corps dissous. Les concentrations sont déterminées à la balance avec une légère correction éventuelle pour l'évaporation du solvant. Les courbes de congélation sont enregistrées avec un potentiomètre électronique, et l'abaissement de température est connu au moins à 0°,1 autour de 1 000° K.

En prenant 1 073° K pour la température de fusion du chlorure et la valeur de Petit et Christiane Bourlange ([2]) $L = 6\,970$ pour la chaleur molaire de fusion, la courbe cryométrique idéale donnée par la formule de Haase est ici

$$\log_{10} N_1 = 1,416 - \frac{1\,520}{T} + \varepsilon(T)$$

Les résultats expérimentaux ne se placent pas sur la droite $\log N_1 = f(1/T)$, il faut tenir compte du terme complémentaire $\varepsilon(T)$. On trouve dans la littérature la chaleur spécifique molaire du chlorure de sodium solide à 700 et 800°, $C_s = 14,25$ ([3]) mais pas celle (à notre connaissance) du sel fondu. Pour la déterminer nous admettons que le rapport des chaleurs spécifiques est l'inverse du rapport des pentes et des courbes de refroidissement du liquide et du solide. Ce rapport est facile à mesurer sur l'enregistrement graphique de la courbe de congélation totale. On trouve $C_l = 1,77\ C_s$.

Le terme $\varepsilon(T)$ s'écrit très sensiblement

$$\varepsilon(T) = 1,19 \cdot 10^{-3} \frac{(1\,073 - T)^2}{T}.$$

Le tableau ci-après établit l'idéalité du mélange. La troisième colonne donne la valeur $\log N_1$ d'après la molalité expérimentale m. Pour cette concentration l'expérience donne la température d'équilibre T. Avec cette valeur de T la formule de Haase donne le logarithme de la fraction molaire théorique dont

([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

([3]) ROTH et BERTRAM, *Z. Electrochem.*, 35, 1929, p. 297.

la valeur est portée dans la quatrième colonne. On constate que les écarts sont inférieurs aux erreurs de mesures.

m.	T° K.	— $\log_{10} N_1$ exp.	— $\log_{10} N_1$ idéal.	Écart (%).
0	1073,00	0	0	–
0,534	1063,00	0,0134	0,0134	–0,1
0,765	1059,15	0,0190	0,0185	+2,7
1,395	1046,00	0,0341	0,0357	–4,5
1,894	1039,15	0,0456	0,0447	+2
2,381	1031,46	0,0566	0,0551	+2,7
2,881	1022,23	0,0676	0,0675	+0,15
3,500	1011,46	0,0809	0,0815	–0,6
4,050	1002,23	0,0923	0,0940	–1,8
4,620	993,76	0,1039	0,1055	–1,5
5,150	986,84	0,1144	0,1151	–0,6
5,387	982,23	0,1190	0,1211	–1,73
5,910	973,76	0,1290	0,1310	–1,5
6,360	970,69	0,1373	0,1367	+0,44
6,281	963,76	0,1458	0,1463	–0,34
7,375	957,61	0,1558	0,1540	+1,17
7,780	951,46	0,1629	0,1626	+0,18

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique de quelques oxydes d'amine*. Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Robert Wolf**, présentée par M. Paul Pascal.

La liaison N.O qui existe dans les oxydes d'amines tertiaires constituant un exemple assez sûr de liaison semi-polaire, il était intéressant de déterminer son module magnéto-optique (effet Fa aday). Cette mesure, effectuée en comparant les rotations de quelques paires d'amines et d'aminoxydes, a confirmé que la liaison semi-polaire N → O se caractérise par un incrément négatif en série grasse.

L'un de nous, en collaboration avec D. Voigt [1] a montré que lorsqu'il est possible de faire intervenir un oxygène lié par covalence de coordination pour rendre compte de la structure d'une molécule, on constate généralement que la contribution de cet oxygène à la rotation magnétique moléculaire est négative.

Il en est ainsi en particulier pour des dérivés azotés comme les esters nitriques et les dérivés nitrés par exemple. Pour déterminer si cet effet est réellement spécifique dans le cas de la liaison N → O nous nous sommes adressés aux oxydes d'amines tertiaires R_3NO. Dans ces composés en effet, il est à peu près indiscutable que l'azote et l'oxygène sont unis par une liaison semi-polaire pure, et d'ailleurs le moment électrique de cette liaison est très élevé (4,3-D environ) [2].

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) *Cf.* par exemple, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. D. 157.

(2) E. P. Linton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1945; G. M. Phillips, J. S. Hunter et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 146.

Nous avons donc déterminé les rotations magnéto-optiques de la triméthylamine (I*a*), de la triéthylamine (II*a*), de la diméthylaniline (III*a*), de la pyridine (IV*a*) et celle des quatre oxydes correspondants : $(CH_3)_3NO$ (I*b*), $(C_2H_5)_3NO$ (II*b*), $C_6H_5(CH_3)_2NO$ (III*b*), C_5H_5NO (IV*b*).

Préparations. — Toutes les amines utilisées sont des produits commerciaux redistillés, et purifiés quand cela était nécessaire, à l'exception de la triméthylamine que nous avons obtenue par action du chlorure d'ammonium sur la paraldéhyde (3). Les oxydes ont été préparés en faisant agir sur les amines l'eau oxygénée étendue à 12 volumes (substances I*a* et III*a*) (4), (5) ou concentrée à 100 volumes (substances II*a* et IV*a*) (6), (7). Les modes opératoires conduisent aux oxydes III*b* et IV*b* anhydres, tandis que l'oxyde de triméthylamine cristallise avec deux molécules d'eau dont on le débarrasse par sublimation dans le vide. En ce qui concerne l'oxyde II*b*, il faut détruire l'excès de O_2H_2 avec de la ponce platinée avant de concentrer la solution pour éviter la formation de cristaux ayant pour formule $(C_2H_5)_3NO, O_2H_2$; on obtient alors une bouillie cristalline que l'on sèche dans le vide maintenu par une pompe. F : I*b*, 212°C ; III*b*, 152°C ; IV*b*, 65°C.

La pureté des produits I*b*, II*b*, III*b*, a été vérifiée par semi-micro dosage d'azote selon Kjeldahl, après réduction par l'hydrogène naissant et trouvée convenable à $\pm 1\,\%$.

Mesures. — Les rotations magnétiques ont été déterminées avec l'électro-aimant du laboratoire $\left(\int H\,dl : 5010^3 \text{ gauss} \times \text{cm}\right)$ pour la radiation $\lambda = 0,578\,\mu$ et rapportées à la constante de Verdet de l'eau $\rho_{0,546} = 0,01543$ mn à 11°,5 (8).

Tous les oxydes d'amine ont été étudiés en solution dans le chloroforme, tandis que les amines elles-mêmes ont été examinées pures à l'état liquide à l'exception de la triméthylamine pour laquelle nous avons retrouvé en solution dans $CHCl_3$ la valeur mesurée à l'état liquide à $-10°$ par de Mallemann (8).

Les résultats obtenus pour les oxydes dissous sont rassemblés dans le tableau qui donne, pour une solution de titre τ exprimé en grammes pour 100 cm³ de solution, la constante de Verdet $\rho_{sol.}$ et les modules spécifique $[\rho]$ et moléculaire $[\rho]_M$ que l'on en déduit par calcul pour les corps dissous (toutes les rotations sont exprimées en 10^{-2} mn).

---

(3) *Organic syntheses*, 2e éd., 1, 1951, p. 528.

(4) J. MEISENHEIMER, *Liebigs Ann. Chem.*, 397, 1913, p. 287.

(5) E. BAMBERGER et F. TSCHIRNER, *Ber.*, 32, 1899, p. 342.

(6) H. LECOQ, Thèse Université. Liége. G. Michiels Brœders, 1941.

(7) E. OCHIAI, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 534.

(8) R. DE MALLEMANN, *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire magnétique (effet Faraday)*, Paris, Hermann et Cie, 1951.

	τ.	$t°$.	$d_{4°}^{t°}$.	$\rho_{sol.}$	$[\rho]$.	$[\rho]_M$.
$(CH_3)_3NO$	7,48	18,5	1,4361	1,70	1,79	134
	9,40	22	1,4386	1,69	1,77	132
	9,41	20,5	1,4437	1,69	1,69	127
	10,04	19,5	1,4430	1,70	1,73	130
	10,23	19	1,4424	1,70	1,74	131
					Moyenne...	**131**
$(C_2H_5)_3NO$	11,88	19	1,4271	1,70	1,72	202
	19,07	20	1,3920	1,69	1,65	193
	24,24	20	1,3672	1,68	1,65	193
	26,41	21	1,3547	1,68	1,65	193
					Moyenne...	**195**
$C_6H_5(CH_3)_2NO$	9,37	20,5	1,4566	1,79	2,56	**351**
C_5H_5NO	13,96	22,8	1,4562	1,95	3,24	**308**

Les valeurs de $[\rho]_M$ des aminoxydes doivent être comparées à celles des amines, qui sont les suivantes :

	I*a*.	II*a*.	III*a*.	IV*a*.
$[\rho]_M$	132	209	573	215

Les nombres obtenus pour I*a* et IV*a* sont identiques à ceux déjà publiés, la rotation de la diméthylaniline est supérieure d'environ 1 % à la valeur indiquée dans les tables ([8]); pour la triéthylamine enfin, nous trouvons une rotation moléculaire supérieure de 3 % au nombre connu. Pour ce corps la détermination magnéto-optique, répétée sur des échantillons d'origine différente et de haute pureté, soigneusement redistillés (É 88,5° C; $d_{4°}^{20°}$ 0,7279 nous a conduit à la valeur $[\rho]_M = 209{,}0$.

En série grasse, la comparaison

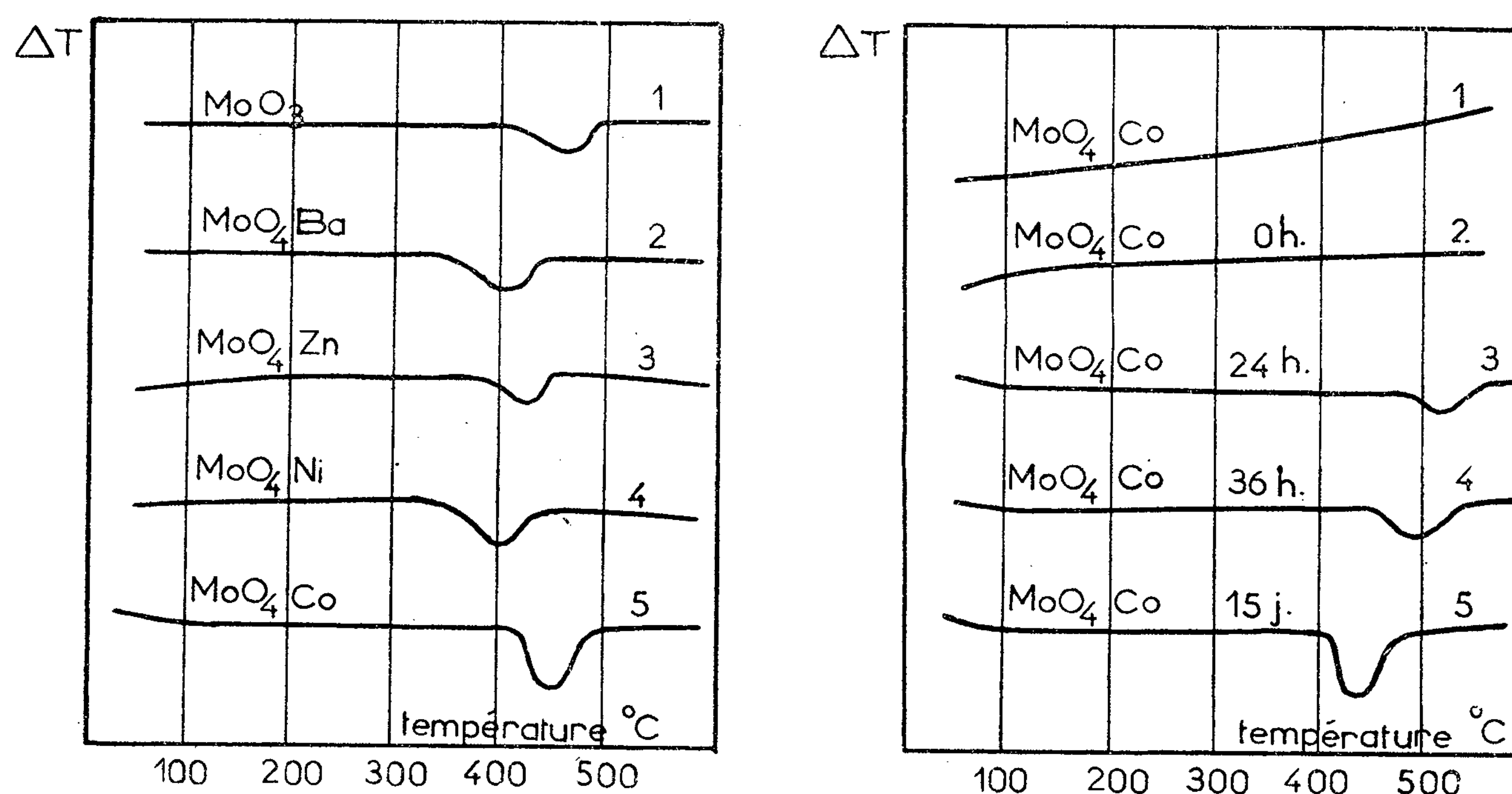
$$[\rho]_M \text{aminoxyde} - [\rho]_M \text{amine} = [\rho]_{\text{atomique}} (\rightarrow \text{O})$$

fait apparaître pour l'oxygène accepteur un module négatif de — 1 dans l'oxyde de triméthylamine, et de — 14 dans l'oxyde de triéthylamine. Ces résultats confirment par conséquent que la liaison semi-polaire intéressant le couple azote-oxygène se caractérise du point de vue de l'effet Faraday par un module négatif.

La même comparaison appliquée aux couples III*b* — III*a* et IV*b* — IV*a* conduit à des différences si importantes (— 223 et + 93) qu'elles ne peuvent être rapportées à l'atome d'oxygène considéré isolément et traduisent vraisemblablement des modifications profondes apportées à l'état de résonance des molécules de diméthylaniline et de pyridine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence d'une transformation d'ordre supérieur de l'anhydride molybdique et des molybdates.* Note de MM. **Yves Trambouze**, **Yves Colleuille** et **Tran Huu The**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours de l'étude de différents molybdates ([1]), nous avons été amenés à effectuer des analyses thermiques différentielles sur ces produits et sur l'anhydride molybdique, selon une technique déjà décrite ([2]). Les résultats obtenus au cours de montées linéaires de température de 8°/mn, sont reproduits dans la figure 1. Ils montrent que les composés étudiés : MoO_3, molybdates de baryum, zinc, nickel et cobalt, subissent tous une transformation endothermique entre 350 et 500° C (courbes 1 à 5). Il s'agit bien d'une réaction dans l'état solide car une thermogravimétrie effectuée dans les mêmes conditions n'a révélé aucune variation de poids.



La figure 2 est relative à l'étude de la réversibilité du phénomène. Les courbes 1 et 2 représentent l'enregistrement d'analyses thermiques différentielles effectuées en refroidissant puis en réchauffant immédiatement du molybdate de cobalt. Aucune anomalie n'est observée. Par contre, l'encoche endothermique réapparaît de plus en plus marquée lorsqu'on effectue l'analyse thermique sur ce même produit après un séjour à la température ordinaire de 24 h, 36 h et 15 jours (courbes 3, 4 et 5).

([1]) Y. Colleuille, *Thèse*, Lyon, 1955.
([2]) Trambouze, Tran Huu The, Perrin et Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 425.

La transformation est donc réversible, mais le passage de la phase stable à haute température à celle qui est stable à la température ordinaire, ne peut être observé directement. Cela provient vraisemblablement des conditions de chauffage; en effet, avec une montée rapide de température telle que celle qui est suivie au cours de l'analyse thermique, l'échantillon atteint rapidement une zone où la vitesse de réaction est suffisamment grande pour se traduire par une absorption de calories décelable. Il se passe le contraire lors du refroidissement car l'on atteint très vite des températures où la transformation est extrêmement lente.

Lorsqu'un molybdate est calciné, son aspect physique se modifie au cours du refroidissement. Ainsi, le molybdate de cobalt se présente à 900° C sous l'aspect d'une masse violette compacte qui se transforme en petits cristaux noirs dès que le produit est retiré du four. Avec le molybdate de nickel, la transformation est brutale, les cristaux explosent littéralement.

Il était logique de penser que la transformation mise en évidence par l'analyse thermique différentielle pouvait être due à une variation de l'état cristallin. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons soumis du molybdate de cobalt pulvérisé à la diffraction des rayons X dans une chambre chauffante. A la précision de nos mesures, nous n'avons observé aucune différence entre le diagramme obtenu à la température ordinaire et celui obtenu à 600°. De même, l'absorption infrarouge par MoO_3 entre 1 et 15 μ donne deux spectres identiques pour un produit chauffé à 600° et brutalement refroidi dans le but de stabiliser la phase de haute température, et pour le même produit ramené depuis plusieurs jours à la température ordinaire. Par contre, l'analyse dilatométrique montre une nette cassure vers 400° dans la courbe de dilatation d'un cylindre de MoO_3 comprimé.

Il semble donc que nous ayons affaire à une transformation d'ordre supérieur liée à la présence du groupement MoO_3, semblable à celle observée par Buerger ([3]) sur certains oxydes de métaux lourds. La structure de l'anhydride molybdique est très complexe ([4]). Dans les octaèdres déformés qui la constituent, les distances interatomiques peuvent varier dans une large mesure. Il est donc possible d'attribuer ce point de transition à un léger réarrangement des atomes se traduisant par une meilleure symétrie, ce qui expliquerait le caractère endothermique de cette modification.

([3]) *Proc. Int. Symposium on the reactivity of solids*, 1954, p. 225.

([4]) Bräkken, *Z. Kryst.*, 78, 1931, p. 485; Wooster, *Z. Kryst.*, 80, 1931, p. 504.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des gaz adsorbés sur la recristallisation superficielle de l'argent.* Note (*) de MM. **Jean Kleine** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que l'étude de l'influence des gaz adsorbés sur certaines propriétés physicochimiques des corps solides peut s'étendre aux phénomènes de recristallisation superficielle de l'argent écroui à froid,

L'influence des gaz adsorbés sur les transformations physiques et physicochimiques des corps solides a été établie au cours de travaux antérieurs ([1]) et ([2]). Nous avons poursuivi ces recherches en étudiant l'influence des gaz sur la recristallisation superficielle des métaux écrouis à froid.

Dans un premier travail, nous avons étudié l'action des gaz adsorbés au début de la recristallisation.

Deux méthodes ont été employées :

1° Variation de la microdureté superficielle de plaques d'argent laminées à froid et recuites à des températures croissantes pour une durée de recuit constante.

2° Examen de la structure aux rayons X de plaques d'argent laminées à froid et recuites à température co nstante pour différentes durées de recuit.

Des barres d'argent (section initiale $S = 0,43 \text{ cm}^2$) ont été, après polissage, recuites à 500° sous atmosphère d'argon puis soigneusement laminées. La section finale était $s = 0,05 \text{ cm}^2$, soit un degré d'écrouissage $(S-s)/S = 88\%$. Les lames de métal ainsi obtenues ont été découpées en petites plaques de 8×9 mm. Les échantillons ont été ensuite traités suivant la méthode d'étude indiquée plus haut.

Nous avons mesuré, à la température ambiante, la variation de la microdureté superficielle, en fonction de la température de recuit en présence des gaz suivants : CO_2, N_2, A, Ne, He soigneusement purifiés. Les échantillons dégazés sous un vide poussé (10^{-5} mm Hg) pendant 30 mn à la température ordinaire puis pendant 15 mn à 100°, ont été recuits ensuite pendant 30 mn à la température désirée, en atmosphère gazeuse déterminée. La dureté superficielle de ces échantillons était mesurée au moyen du microduromètre «Reichert». Les courbes que nous reproduisons correspondent à une profondeur d'empreinte de 2 μ. Les résultats sont résumés dans la figure 1.

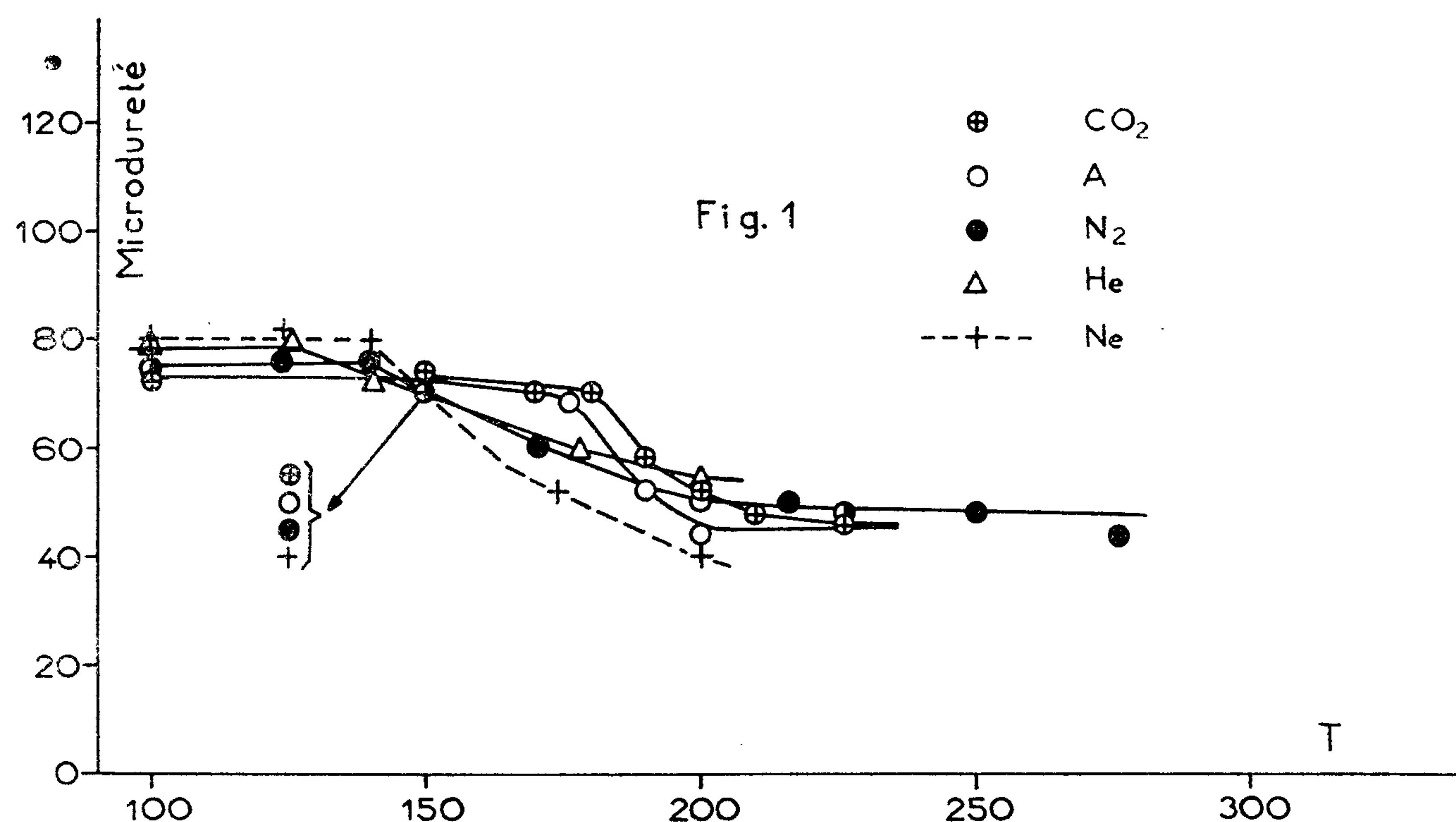
1° Les courbes dureté-température de recuit ont la forme générale, donnée par de nombreux auteurs.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

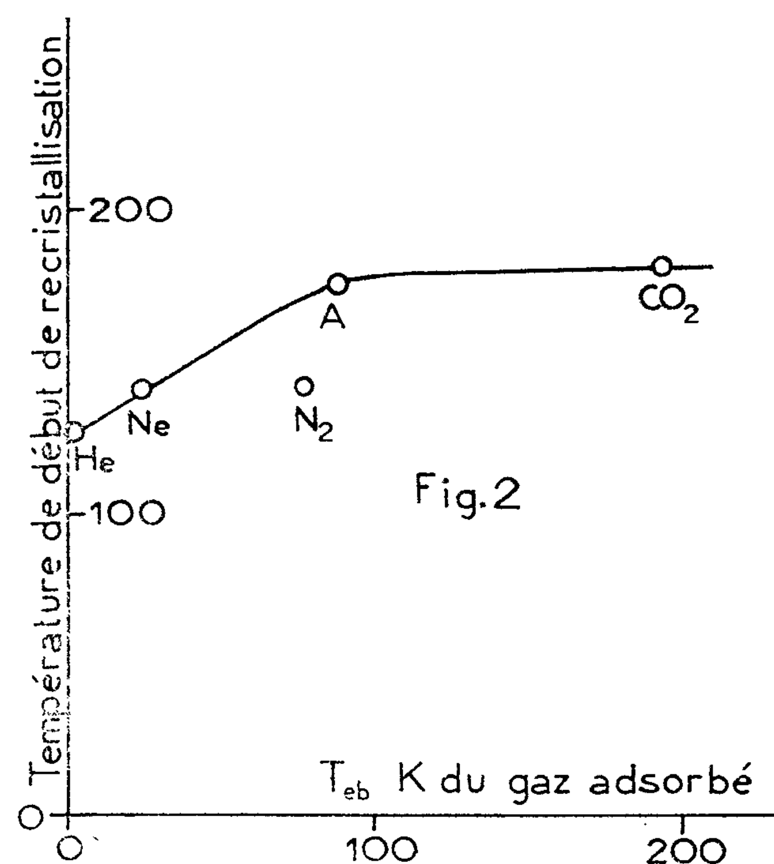
([1]) H. Forestier et J. Maurer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1664; J. Maurer, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1773.

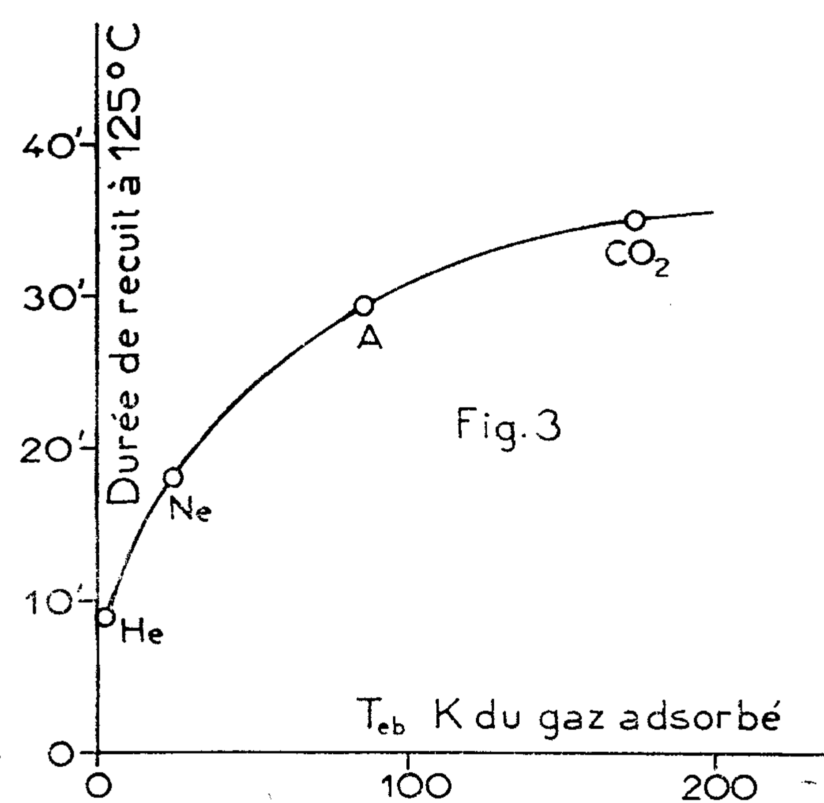
([2]) P. Stahl et H. Forestier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 166.

2° Elles sont décalées les unes par rapport aux autres suivant le gaz utilisé au cours du recuit.



Si nous appelons température de recristallisation superficielle la température à laquelle commence la chute de dureté, nous observons que cette température de recristallisation croît avec la température d'ébullition du gaz (*fig.* 2) donc





avec la quantité de gaz adsorbé. Nous constatons pour l'azote une anomalie déjà observée par les auteurs précités.

Une première étude de ces échantillons aux rayons X ayant paru confirmer

ces résultats, nous avons déterminé la durée de recuit nécessaire pour obtenir, à température constante et pour chacun des gaz (He, Ne, A, CO_2) la formation des premiers cristaux décelables par rayons X.

Les échantillons dégazés sous un vide poussé (10^{-5} mm Hg) pendant 30 mn à 25°C puis pendant 15 mn à 100°C ont été soumis à un recuit à 125° ± 1° pour chacun des gaz; après traitement, ils ont été étudiés au moyen du rayonnement $K\alpha$ du chrome par la méthode dite « en retour ». Cette longueur d'onde a été utilisée pour limiter l'examen aux couches les plus superficielles. La figure 3 permet d'interpréter les résultats.

Pour un degré de recristallisation donné correspondant à l'apparition des premiers cristaux décelables par le procédé d'analyse aux rayons X que nous avons utilisé, la durée de recuit est une fonction croissante du point d'ébullition du gaz donc de la quantité de gaz adsorbé.

L'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation de l'argent écroui à froid est ainsi mise en évidence d'une manière très nette. Le fait même que nous ayons utilisé des gaz inertes (A, Ne, He) exclut la possibilité de réactions chimiques pouvant expliquer ce phénomène. Ces résultats confirment, dans le cadre des phénomènes de recristallisation, les travaux antérieurs et relient l'effet de l'adsorption des gaz à la variation de stabilité du réseau cristallin superficiel du solide.

ÉLECTROCHIMIE. — *Emploi de l'éthanolamine comme solvant basique.*

Note (*) de M. **Robert Schaal** et Mlle **Françoise Masure**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'éthanolamine présente une constante diélectrique élevée $D = 37,2$ (1) et possède un pouvoir ionisant relativement grand : nous avons étudié ses propriétés acidobasiques en vue de son emploi comme solvant pour la mesure des constantes de dissociation très faibles.

Composé amphotère, l'éthanolamine $NH_2CH_2CH_2OH$ est une base par sa fonction amine primaire (pK 9,50 à 25° C) (2) et un acide par sa fonction alcool primaire (sa constante d'ionisation acide est encore inconnue mais est probablement de l'ordre de 10^{-17}). Il en résulte que le produit ionique du solvant $Ks = (NH_3^+CH_2CH_2OH)\ (NH_2-CH_2CH_2O^-)$ est relativement grand. Cependant nous l'avons déterminé de façon plus précise à l'aide de la méthode électrométrique.

Principe. — Nous avons constitué deux piles avec électrode d'hydrogène et électrode de calomel.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) J. I. Pinkston, H. T. Briscoe et Parker, *J. Phys. Chim.*, 46, 1942, p. 469.

(2) R. G. Bates et G. D. Pinching, *Res. Nat. Bur. Stand.*, 46, 1951, p. 349.

H_2, Pt/chlorhydrate d'éthanolamine en solution dans l'éthanolamine/calomel;
H_2/Pt/aminoéthanolate de sodium dans l'éthanolamine/calomel.

L'électrode au calomel est préparée dans l'éthanolamine anhydre de la manière usuelle, en remplaçant le chlorure de potassium saturé par du chlorure de lithium, beaucoup plus soluble dans ce solvant.

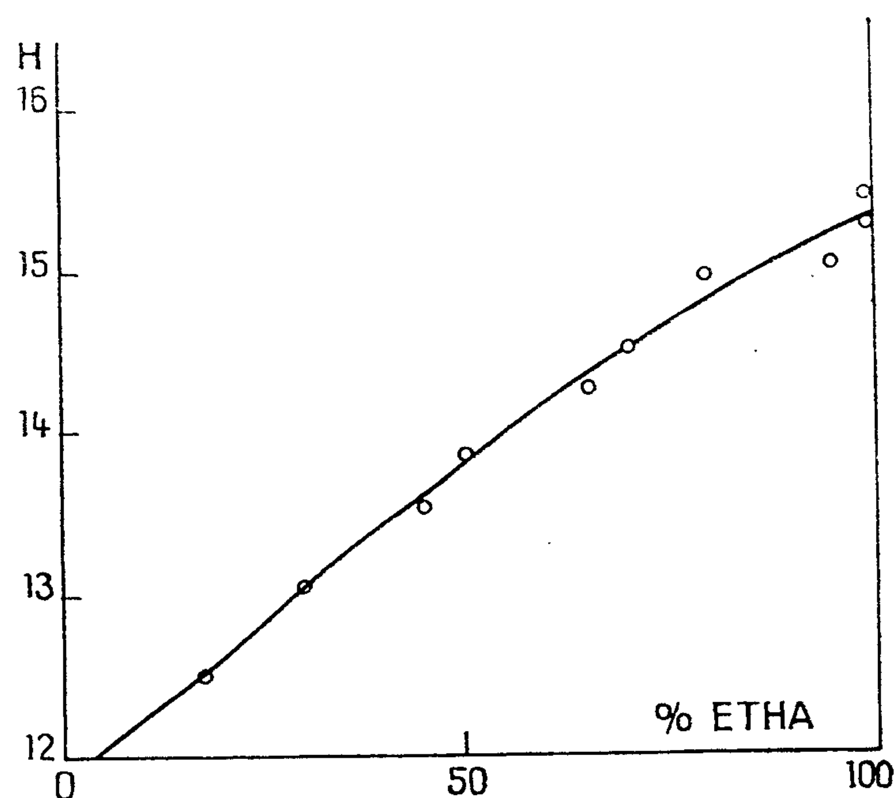
La différence de potentiel entre ces deux piles conduit directement au produit ionique de l'éthanolamine $K_S = 10^{-5,1}$ à 20° C (en négligeant les potentiels de jonction que nous avons réduits au minimum par l'emploi de chlorure de lithium saturé dans l'éthanolamine). Cette valeur élevée est voisine de celle trouvée pour l'acide formique ([3]) et limite notablement l'échelle d'acidité utilisable dans le solvant. Nous avons voulu déterminer quelles étaient ces limites, dans une échelle de pK rapportée à l'eau.

Fonction d'acidité des mélanges d'eau et d'éthanolamine. — Entièrement miscible à l'eau, l'éthanolamine donne avec celle-ci des mélanges dont la basicité varie régulièrement. Pour l'étudier nous avons employé quatre indicateurs colorés d'acidité très faible, suivant la méthode de Schaal ([4]) : dinitro-3.6 carbazole pK 13,07; cyanure de *p*-nitrobenzyle pK 13,45; dinitro-2.4 diphénylamine pK 14; nitro-3 carbazole pK 15,10. Ces deux derniers indicateurs ne sont plus complètement ionisés, même dans l'éthanolamine anhydre.

La fonction d'acidité des mélanges d'eau et d'éthanolamine.

$$H = -\log\left[H^+ \frac{f_{A^-}}{f_{AH}}\right] = pK + \log - \frac{(A^-)}{(AH)}.$$

s'étend de 12,05 pour 5 % en éthanolamine, jusqu'à 15,35 pour la base anhydre comme le montre la figure suivante :



([3]) Hammett Dietz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4795.
([4]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2156; 239, 1955, p. 2036.

Ce résultat permet de fixer le domaine utilisable de l'éthanolamine anhydre; soit de pK 12,75 à 17,95 environ.

Étude des acides de constante d'ionisation inférieure à 10^{-15}. — Pour étudier ces composés, il faut employer des solutions de basicité supérieure à $H = 15$, c'est-à-dire des solutions d'aminoéthanolate de sodium $NH_2CH_2CH_2ONa$ dans l'éthanolamine anhydre. Nous avons ainsi déterminé les constantes d'ionisation (relatives à l'éthanolamine) des composés suivants :

Dinitro-2.4 aniline, dinitrobenzène, nitro-4 diphénylamine, nitro-2 diphénylamine.

Pour certains de ces produits, on ne peut atteindre directement le coefficient d'absorption de l'ion, même en augmentant la concentration en aminoéthanolate de la solution. Nous avons alors employé une méthode d'extrapolation graphique de la fonction

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_i K_\omega} \frac{1}{(NH_2CH_2CH_2ONa)}$$

(k', coefficient d'absorption apparent du mélange; k_i, coefficient d'absorption de l'ion; K_ω, constante de solvolyse), qui est linéaire pour les produits cités plus haut, à l'exception du domaine des fortes concentrations en aminoéthanolate de sodium, utilisées pour la nitro-2 diphénylamine.

Les résultats sont les suivants :

$t = 20°C$.

	pK. Éthanolamine.		pK. Éthanolamine.
Dinitro-2.4 aniline	3,15	Nitro-4 diphénylamine	4,16
Dinitro-1.3 benzène	3,90	Nitro-2 diphénylamine	6

Comparaison entre les constantes relatives à l'éthanolamine et celles rapportées à l'eau. — Nous connaissons déjà les valeurs des constantes d'ionisation de la dinitraniline et du dinitrobenzène, déterminées à l'aide de la fonction d'acidité ([4]). Comparons ces valeurs à celles trouvées dans l'éthanolamine (tableau suivant)

	pK.	
	Eau.	Éthanolamine.
Dinitraniline	15,80	3,15
Dinitrobenzène	16,80	3,90
Nitro-4 diphénylamine	(16,95)	4,16
Nitro-2 diphénylamine	(18,85)	6

En nous basant sur le fait que pour des acides de même type de charge, il existait un écart sensiblement constant entre les pK déterminés dans différents solvants, nous avons pu attribuer respectivement à la nitro-4 diphénylamine et à la nitro-2 diphénylamine les valeurs de 16,95 et 18,85.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Partage de l'acétylacétone entre une phase organique et une solution aqueuse perchlorique.* Note de MM. **Jean Salvinien** et **Claude Garrigues**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En vue d'applications ultérieures, nous avons étudié le partage de l'acétylacétone entre une phase organique et une phase aqueuse perchlorique à pH variable. Ce travail a nécessité la mise au point d'une méthode de dosage de l'acétylacétone applicable aux solutions fortement acides.

En vue de la détermination ultérieure d'ions complexes métalliques, nous avons étudié le partage de l'acétylacétone (désignée par AcH, H symbolisant un proton) entre une phase organique convenable (chloroforme ou tétrachlorure de carbone) et une solution aqueuse perchlorique.

Le coefficient d'extraction R de l'acétylacétone dépend du pH de la solution aqueuse, donc de sa concentration C_p en acide perchlorique. Nous avons fait l'étude systématique des variations de R avec C_p, à température constante. Cette étude nécessite évidemment le dosage de AcH dans les deux phases, pour chaque valeur imposée à C_p.

Dans une phase aqueuse pas trop éloignée de la neutralité, on pourrait doser AcH par la méthode de Rae et Mitchell ([1]). Malheureusement, dans le cas de nos solutions perchloriques à bas pH, cette méthode perd sa sensibilité.

C'est pourquoi nous avons dû mettre au point un procédé de dosage conservant sa précision pour des solutions aqueuses fortement acides.

Il s'agit d'une méthode colorimétrique, basée sur la formation d'un complexe fer-acétylacétone.

Mme Badoz-Lambling ([2]) a montré que si le pH est inférieur à 2,45, ces deux corps forment le complexe unique $(FeAc)^{++}$, présentant une bande d'absorption dont le maximum est situé vers 485 mμ. Pour des pH supérieurs à 3,12, la formation d'un autre complexe $(FeAc_2)^+$ cesse d'être négligeable. Il est donc préférable *a priori*, d'utiliser des solutions aqueuses perchloriques dont le pH est inférieur à 2,45.

A l'aide de l'électrophotomètre Meunier muni de son écran 49 (490 mμ), nous avons soigneusement déterminé les meilleures conditions de dosage de AcH dans les solutions aqueuses perchloriques.

En définitive, nous avons adopté les conditions expérimentales suivantes : la phase aqueuse dont on mesure la densité optique est amenée au volume de 25 cm^3. Elle renferme alors 1 cm^3 d'une solution alcoolique M/10 de chlorure ferrique et 5 cm^3 d'une solution aqueuse 1,94 M d'acide perchlorique. Bien

(1) *Anal. Chem.*, 1951, p. 1758.

(2) *Thèse*, Paris, 1951.

entendu, $FeCl_3$ est toujours en excès par rapport à AcH. Mais cet excès n'est pas suffisant pour influer sur les mesures de densité optique faites à 490 mμ.

Après la construction d'une courbe étalon donnant les densités optiques en fonction des concentrations connues en acétylacétone, nous avons procédé à celle des courbes d'extraction.

Les extractions de l'acétylacétone de la phase aqueuse par la phase organique sont faites dans une ampoule à décantation thermostatée (température $= 25^\circ \pm 0^\circ,1$). Chacune des phases a un volume initial de 25 cm³. L'agitation est assurée par un agitateur à secousses donnant 160 battements/mn. Elle dure une demi-heure. Les prélèvements sont faits à l'aide de pipettes de précision. Le dosage de l'acétylacétone restant dans la phase aqueuse se fait dans les conditions indiquées ci-dessus.

Notre méthode ne permet pas le dosage de AcH dans la phase organique car $FeCl_3$ n'est soluble, ni dans le chloroforme, ni dans le tétrachlorure de carbone. Nous pourrions employer la technique de Jan Rydberg ([3]). Mais ce dosage direct n'est pas nécessaire. Le rapport d'extraction R étant élevé, surtout pour le chloroforme, nous dosons l'AcH de la phase organique par différence. Les résultats sont résumés dans le tableau numérique ci-joint. C_p désigne la normalité relative à l'acide perchlorique de la solution aqueuse initiale, R est le rapport d'extraction par le chloroforme et R′ le rapport d'extraction par CCl_4

C_p	0	0,19	0,39	0,58	0,77	0,97	1,16	1,36	1,55	1,94
R..........	23,7	20,7	19,0	17,6	16,5	14,8	13,9	12,5	11,7	10,2
R′.........	3,3	2,9	2,7	2,4	2,2	2,05	1,85	1,7	1,6	1,4

Avec le chloroforme, pour $C_p = 0$, nous retrouvons le même résultat que Jan Rydberg ([3]).

Il est remarquable que R et R′ décroissent quand C_p croît. Ce fait se comprend si l'on admet, avec Schwarzenbach ([4]), que AcH se comporte comme une base en milieu fortement acide. Nous nous proposons, incidemment, de préciser l'équilibre correspondant.

Nous savons, par ailleurs, que AcH se comporte souvent comme un acide, à pH plus élevé. La courbe de neutralisation par la soude de cette cétone en phase aqueuse permet de retrouver la constante de l'équilibre :



Soit pK = 8,85 ([2]), ([3]), ([5]).

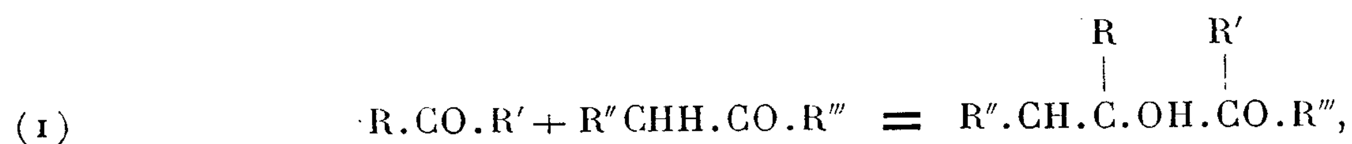
([3]) *Svensk. Kem. Tid.*, 65, 1953, p. 37.

([4]) *Helv. Chim. Acta*, 1947, p. 663.

([5]) Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 1940, p. 1147.

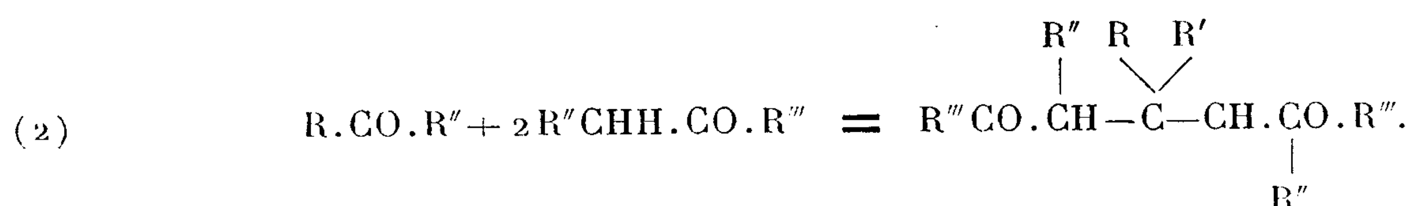
CATALYSE. — *Aldolisations et cétolisations catalysées par échangeurs d'anions.* Note de MM. **Robert Palláud** et **G. Victor Austerweil**, présentée par M. Paul Pascal.

A plusieurs reprises, nous avons déjà, ensemble ou séparément, indiqué comment s'effectue la catalyse d'aldolisations et cétolisations à l'aide d'échangeurs d'anions [1] en insistant sur les causes qui rendent cette catalyse assez générale [2], [3] : la réaction se passe dans l'épilamen de contact solide-liquide, donc sous pression, ce qui favorise les réactions donnant des produits plus denses : les condensations [4], [5]. Cette réaction est représentée par le schéma suivant :



(1) $$R.CO.R' + R''CHH.CO.R''' = R''.CH.\underset{}{\overset{R\quad R'}{C}}.OH.CO.R''',$$

où R, R′, R″ et R‴ représentent H ou des restes alcoyl, aryl ou aralcoyl. Selon qu'on met en contact 1 ou 2 mol d'aldéhyde, on observe aussi la réaction (2)



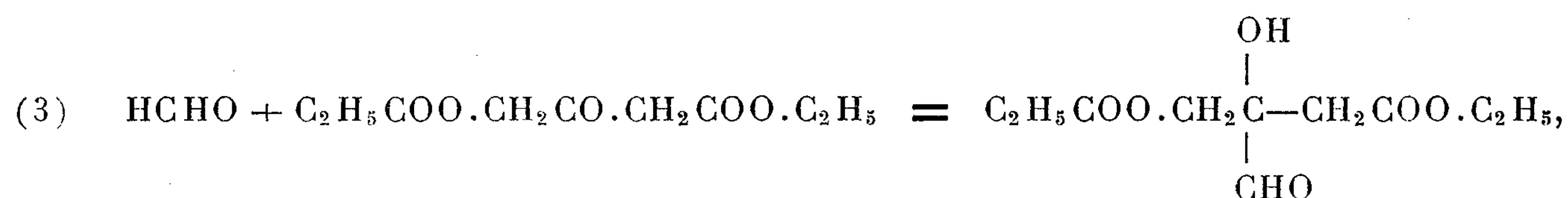
(2) $$R.CO.R'' + 2R''CHH.CO.R''' = R'''CO.CH(R'')-C(R)(R')-CH(R'').CO.R'''.$$

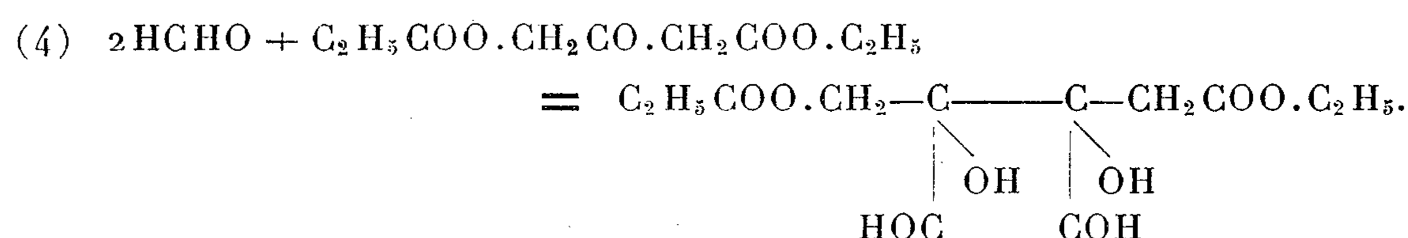
Ainsi, à basse température, c'est-à-dire au-dessous du point d'ébullition de l'acétone, celui-ci donne avec un échangeur d'anions très basique, du diacétone-alcool (R, R′, R″ et $R''' = CH_3$) si le contact est court [les bases décomposent le diacétone-alcool en 2 mol d'acétone, et la vitesse d'augmentation du volume peut servir à la mesure de la force d'une base, (Kœllichen) [6]], comme c'est le cas dans des conditions indiquées préalablement [5].

Nous avons aussi indiqué déjà que cette réaction se fait avec des acétones substitués, comme c'est le cas de l'ester acétylacétique [4]; on y arrive aussi avec un autre produit de substitution de l'acétone, l'acide acétone-dicarbonique; son ester $C_2H_5COO.CH_2CO.CH_2COO.C_2H_5$ donne avec le formol, le paraldéhyde, etc., en présence d'échangeurs d'anions très basiques à des températures peu élevées en quelques heures, ou en quelques jours à la température du laboratoire, la même condensation avec des rendements dépassant

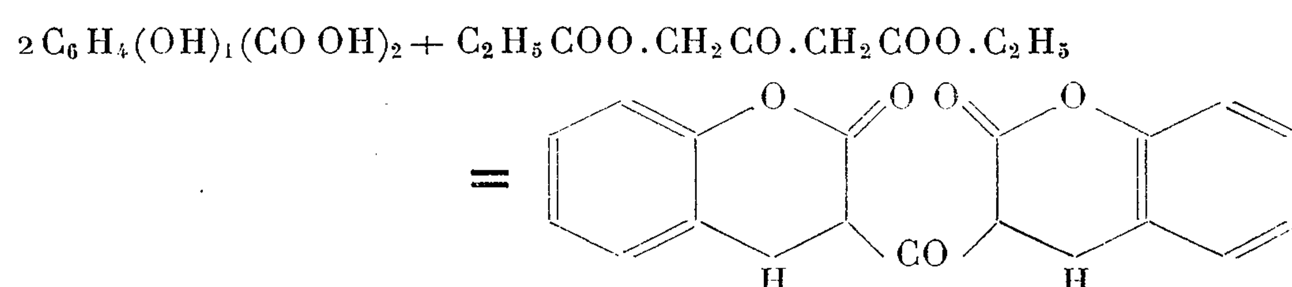
(1) Austerweil, *Ind. de la Parfurmerie*, 2, 1949, p. 142.
(2) Austerweil, *ibid.*, 5, 1952, p. 383.
(3) Pallaud et Austerweil, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, p. 678.
(4) Pallaud et Austerweil, *Journ. Appl. Chem.*, 5, 1955, p. 213.
(5) R. Pallaud et G.-V. Austerweil, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1218.
(6) *Ztschr. Physik. Chem.*, 33, 1903, p. 129.

60 %, selon les équation suivantes :

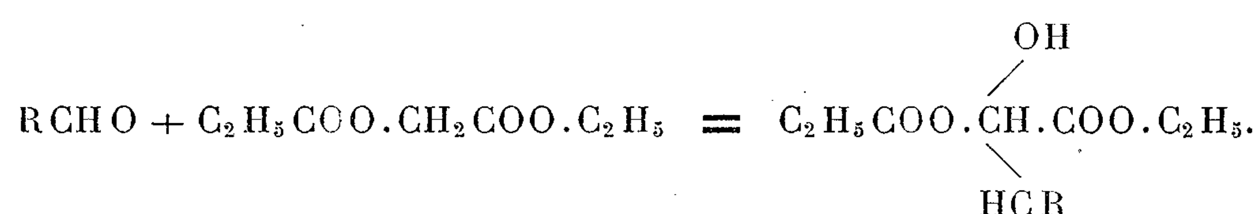




Une réaction analogue se fait aussi avec un aldéhyde aromatique; ainsi avec l'aldéhyde salicylique on obtient la dicumarylcétone déjà signalée par Knœvenagel [7]



Dans toutes ces réactions il s'agit, comme Gault [8] l'avait déjà démontré, de l'addition de molécules à l'aide de leurs groupes à CH_2 d'hydrogènes actifs à des groupes —CO—. Une réaction analogue, également catalysée de même façon par des échangeurs d'anions est la condensation d'esters maloniques avec des aldéhydes de la série grasse jusqu'à C_7, et des aldéhydes aromatiques et hétérocycliques selon le schéma



Toutes ces réactions dépendent de la stabilité des échangeurs employés. Si la température de la réaction conduit à la décomposition de l'échangeur, on ne pourra obtenir ces réactions qu'une seule fois; répétées avec le même échangeur, elles n'auront plus lieu, car la catalyse à été causée par le produit basique de décomposition de l'échangeur, donc dans les mêmes conditions que la réaction originale de Knœvenagel. Une réaction identique est d'ailleurs obtenue en faisant absorber une base, par exemple l'*éthanolamine* ou la *pipéridine* sur un lot d'alumine γ ou de gel de silice qu'on pourra employer comme catalyseurs, mais une seule fois et avec des rendements inférieurs.

---

(7) *Ber. d. D. Chem., Ges.*, 34, 1904, p. 4492.
(8) GAULT et coll., *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 5, 1936, p. 369.

Nous avons déjà dénoncé l'indication comme catalyse de la réaction d'acétalisation d'aldéhydes par des échangeurs de cations, lorsque la température de réaction occasionnait la décomposition de ces échangeurs : ce sont les groupements fonctionnels détachés par la chaleur qui engendrent la réaction, mais une fois seulement (9). Parmi les échangeurs d'anions ce sont, les poly-éthylène-poly-amines qui se décomposent le plus facilement.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une nouvelle méthode d'examen micrographique de l'uranium par formation de couches d'oxyde épitaxiques.* Note (*) de M. **André Robillard**, Mlle **Janine Durand** et M. **Paul Lacombe**, présentée par M. Francis Perrin.

L'examen en lumière polarisée de l'uranium α a été souvent préconisé (1), (2), (3), pour révéler sa structure sans attaque. La grande réactivité de l'uranium vis-à-vis de l'air limite très rapidement l'efficacité de cette méthode. Nous avons mis à profit au contraire cette réactivité pour former des couches d'oxyde épitaxiques à teintes d'interférence grâce à une nouvelle méthode de gravage électrolytique.

La plupart des bains de polissage électrolytique proposés pour l'uranium α permettent son examen en lumière polarisée entre nicols croisés pour définir les orientations relatives des cristaux, des bandes de déformation ou des macles (1), (2), (3). Cependant, exception faite du bain utilisé par Jacquet et Englander (4), (5), ces électrolytes donnent une surface qui s'oxyde plus ou moins vite au contact de l'air en formant une couche uniformément brune *sans relation d'orientation* avec la structure du métal. Cette couche diminue et élimine même complètement le contraste obtenu dans l'examen en lumière polarisée.

Nous avons donc recherché une autre méthode d'examen de la structure par formation de couches d'oxyde épitaxiques au contact de l'air. L'uranium est poli électrolytiquement dans un bain acétochromique (6) contenant 50 g CrO_3, 600 cm^3 CH_3COOH cristallisable et 60 cm^3 H_2O sous une tension de 30 V pendant 10 à 20 mn. Après contrôle de ce premier polissage, le métal est repoli pendant 3 à 5 mn dans le même bain refroidi à 6 — 8° C. En fin de polissage et *sans sortir* le métal de l'électrolyte, la tension est abaissée brusque-

(9) Austerweil et Pallaud, *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, **20**, 1954, p. 1167, renvois (14) et (16).

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) B. W. Mott et H. R. Haines, *Metallurgia*, **43**, 1951, p. 255; *J. Inst. Metals*, **80**, 1951, p. 621.

(2) G. Cabane et J. Petit, *Rev. Métal.*, **51**, 1954, p. 604.

(3) P. Jacquet et R. Caillat, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1124.

(4) M. Englander, J. Stohr et Mme Laniesse, Rapport intérieur C. E. A. non publié.

(5) P. Jacquet, *Metallurgia*, **42**, 1950, p. 252.

(6) M. Pruna, P. Lehr et G. Chaudron, *Rev. Métal.*, **51**, 1954, p. 591.

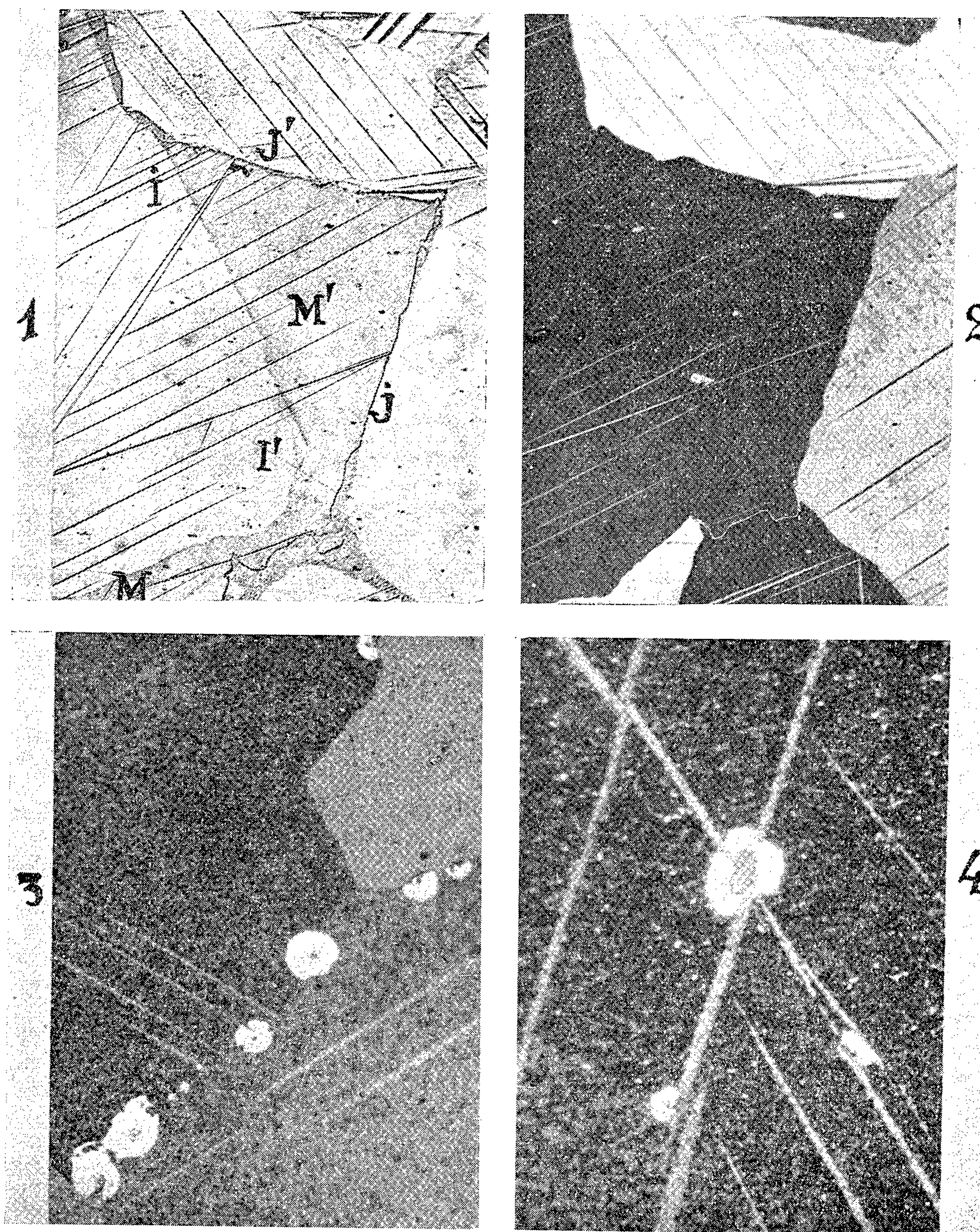


Fig. 1. — Joints de grains actuels et zone de migration des joints révélés par le gravage électrolytique suivi d'une courte oxydation à l'air (M et M', zones de migration; I et I', joints de grains initiaux ; J et J', joints actuels). (G = 150.)

Fig. 2. — Même plage repolie sans gravage dans l'électrolyte acétochromique et observée en lumière polarisée. La zone de migration des joints n'est pas visible. (G = 150.)

Fig. 3. — Particules de seconde phase révélées par l'oxydation atmosphérique et concentrées sur un joint intergranulaire entre deux cristaux A et B. (G = 1 000.)

Fig. 4. — Localisation de la seconde phase sur les joints de macle et sur les intersections de deux systèmes de macle. (G = 1 500.)

ment à 2 ou 3 V, puis maintenue à cette valeur pendant 8 à 10 mn. Sous l'effet de cette faible tension, on observe un « gravage » de la structure d'autant plus prononcé que la durée de gravage a été plus longue.

La méthode permet d'observer la structure sans avoir recours à la lumière polarisée en raison de l'attaque préférentielle des contours de grains, de macles, etc. De plus si le métal est laissé au contact de l'air, *il se recouvre progressivement d'une couche d'oxyde épitaxique d'épaisseur justiciable de la formation de teintes d'interférence.*

En dehors de l'intérêt présenté par ces couches épitaxiques pour définir l'orientation relative des cristaux ou des macles et distinguer de plus faibles désorientations dans les structures polygonisées, la méthode apporte des résultats nouveaux sur la structure de l'uranium. Nous ne citerons parmi les plus importants que l'étude de la migration des joints de grains et la mise en évidence de certaines phases séparées.

La figure 1 montre un exemple de déplacement de joints de grains dû à un chauffage prolongé en phase α dans un gradient de température. La région balayée par la migration de certains joints de grains est marquée par une activité beaucoup plus grande du métal vis-à-vis du « gravage » et aussi de l'oxydation ultérieure du métal à l'air. La figure 2 montre la même plage après repolissage et examen en lumière polarisée : Celle-ci révèle *seulement* la position actuelle des joints de grains. Cette méthode offrirait le grand intérêt de permettre la mise en évidence directe des modifications de structure apportées à l'uranium par irradiation prolongée à la pile.

Enfin certaines phases dispersées sont révélées très nettement au cours de la croissance de la couche d'oxyde par persistance d'une auréole moins oxydée entourant la deuxième phase. Celle-ci doit jouer un rôle essentiel dans la recristallisation du métal en raison de sa localisation préférentielle sur les joints de grains, les sous-joints de polygonisation et les contours de macles (*fig.* 3 et 4). Nous nous proposons de définir sa nature et ses conditions de formation dans un travail ultérieur.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Durcissement par revenu d'alliages austénitiques ayant subi un écrouissage intense. Intervention probable d'une transformation désordre → ordre.* Note de MM. **Xavier Waché** et **Émile Josso**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les alliages nickel-chrome paramagnétiques éprouvent, vers 500-550°, une anomalie thermique de leurs propriétés physiques et tout spécialement de la dilatation. Ce phénomène a été décrit dès 1926 [1] par P. Che-

---

(1) P. Chevenard, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1281; *J. Inst. Metals*, 36, n° 2, 1926, p. 39.

venard sous le nom d'anomalie X. Son amplitude croît continuement avec la teneur en chrome puis demeure sensiblement constante de 20 à 36 % Cr, limite des expériences.

D'après les travaux de Taylor et Hinton, de Nordheim et Grant [2] cette anomalie X traduit une transformation ordre ⇄ désordre. Cette interprétation est confirmée par nos essais en dilatométrie isotherme qui mettent en évidence, par revenu à 400-500° de l'alliage initialement désordonné, une contraction analogue à celle des ferronickels binaires et ternaires décrits par l'un de nous [3].

La transformation désordre → ordre des nickel-chrome du type 80-20 ne s'accompagne pas de durcissement sensible à la température ambiante, lorsque l'état désordonné initial est obtenu par un chauffage à température supérieure à 850° suivi d'un refroidissement rapide. Au contraire, un écrouissage intermédiaire de l'alliage désordonné, s'il précède le chauffage vers 400-500°, qui tend à restituer l'état ordonné, provoque un durcissement sensible. Ainsi, la dureté Vickers (HV 2,5) d'un alliage type 80-20 adouci par immersion dans l'eau à partir de 1100° après 30 mn de chauffe, puis laminé à froid de 5 à 0,4 mm d'épaisseur, s'accroît de 436 à 517 kg/mm² par simple revenu de 6 h à 450°, avec augmentation parallèle de la résistivité.

Cette influence d'un écrouissage intermédiaire sur l'aptitude au durcissement par revenu, avec intervention d'une transformation désordre → ordre, a été trouvée particulièrement intense dans les austénites complexes peu carburées au nickel-cobalt-chrome-molybdène. A titre d'exemple, voici les résultats obtenus avec un tel alliage ayant pour composition : C 0,11; Si 0,16; Mn 1,16; Ni 16,7; Cr 19,3; Mo 6,5; Co 42,4 %; Fe complément.

Élaborée et traitée de manière à éviter tout durcissement par précipitation, cette austénite, soumise après écrouissage intense à un revenu de courte durée (1 h à 500°), voit sa dureté Vickers (HV 5) s'élever de 510 à 625 kg/mm². Sur rubans laminés à froid, puis traités à 520°, la résistance à la rupture par traction atteint et dépasse même 250 kg/mm². Ce durcissement s'accompagne d'un accroissement de la résistivité et du module d'élasticité à la température ambiante : le module d'Young, mesuré en long, passe d'environ 18 000 à 20 500 kg/mm² après traitement.

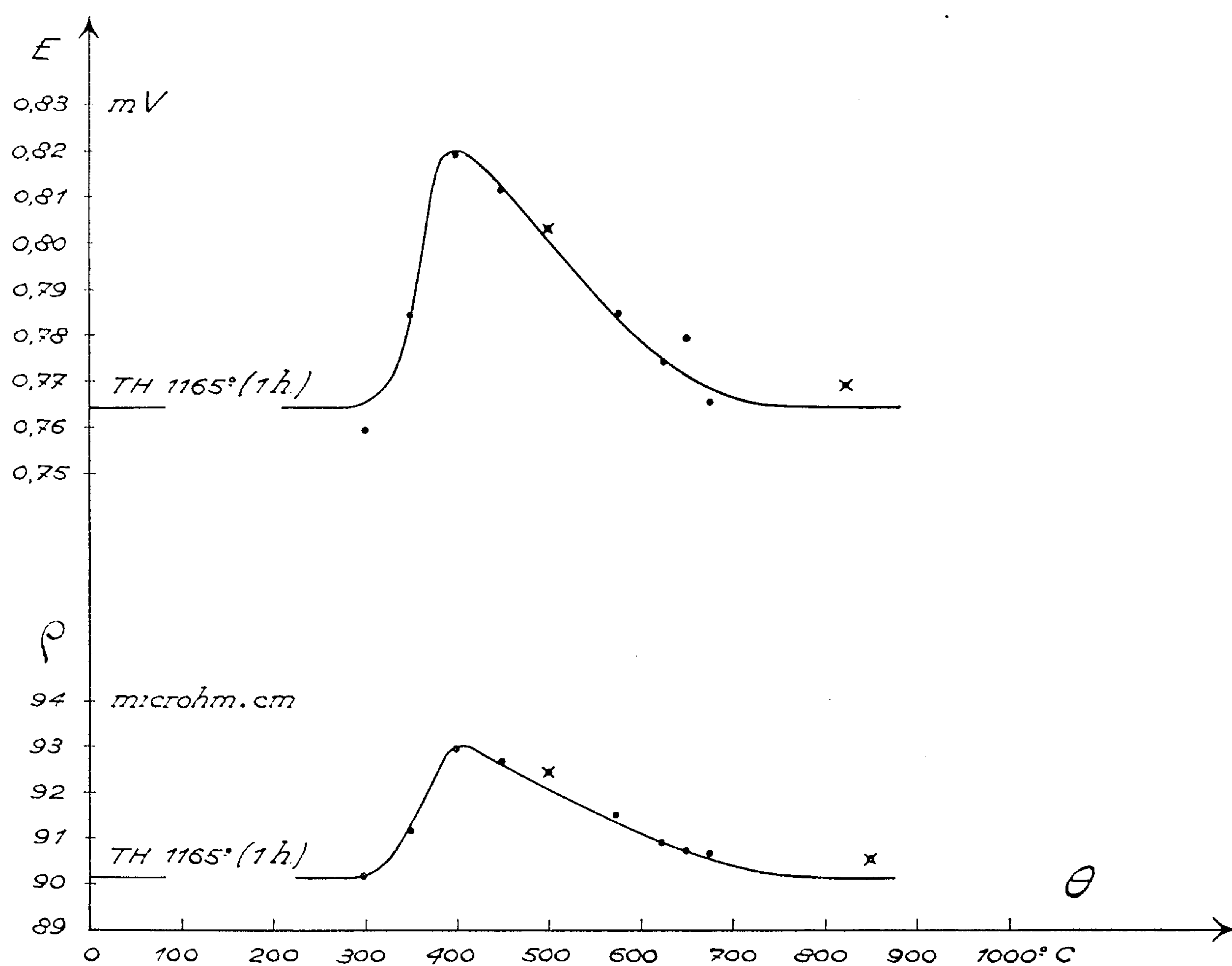
En l'absence d'écrouissage intermédiaire, cette austénite se comporte au revenu de manière analogue aux 80-20, à partir de l'état désordonné. La dilatométrie isotherme met en évidence la contraction de revenu de 400-500°. La résistivité et la force thermoélectrique rapportée au platine

---

[2] A. Taylor et K. G. Hinton, *J. Inst. Metals*, **81**, 1952-1953, p. 169; R. Nordheim et H. Grant, *J. Inst. Metals*, **82**, 1953-1954, p. 440.

[3] E. Josso, *Revue de Métallurgie*, **47**, 1950, p. 769; **49**, 1952, p. 727.

passent par un maximum après revenu à 400° (voir *figure*). Enfin l'essai de traction à chaud sur éprouvette massive ([4]) fait apparaître des discontinuités d'allongement (phénomène Portevin-Le Chatelier, preuve d'une phase instable) dans un domaine de température allant de 300 à 700°.



Alliage : C 0,11; Si 0,16; Mn 1,16; Ni 16,7; Cr 19,3;
Mo 6,5; Co 42,4; Fe complément.
État initial : Immergé dans l'eau après chauffe de 1 h à 1165°.
Effet d'un revenu à θ° sur la force thermoélectrique E, entre 0 et 100° par rapport au platine,
et sur la résistivité ρ à température ambiante.

● revenu de 3 h,
× revenu de 11 h.

Par analogie avec ce qui a été constaté sur les nickel-chrome 80-20, on est amené à rattacher le durcissement de cette austénite complexe par revenu consécutif à l'écrouissage, à une transformation désordre → ordre, sans préjuger du type d'ordre résultant de cette transformation.

([4]) X. Waché, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1892.

Remarques sur la Note de MM. X. WACHÉ *et* É. JOSSO,
par M. **PIERRE CHEVENARD.**

Les auteurs font allusion au phénomène que j'avais appelé « anomalie X » après l'avoir prospecté puis observé, à dater de 1923, dans bon nombre de solutions solides.

Vivement intéressé par la découverte, relatée à Liége en 1922 par Hiroshi Imaï, d'une singularité dilatométrique des laitons β, qui sont paramagnétiques, singularité comparable par l'ensemble de ses manifestations aux « anomalies » qui accompagnent la transformation thermique réversible des substances ferromagnétiques, je m'étais proposé d'en rechercher l'équivalent dans d'autres solutions solides.

Ayant trouvé ce phénomène nombre de fois jusqu'en 1926 ([1]), je l'ai appelé anomalie X, cette lettre soulignant leur nature énigmatique. Le mot « anomalie » étant celui que Ch.-Ed. Guillaume avait choisi pour désigner la singularité physicothermique associée, dans l'invar et d'autres ferronickels (solutions solides Ni-fer γ), à la transformation magnétique réversible, évidemment bien différente d'une transformation avec changement de phases, telle qu'on peut l'observer dans les aciers au nickel proprement dits (alliages à fer α).

Entre les anomalies des substances ferromagnétiques et les anomalies X, on constate beaucoup d'analogies : l'hystérésis thermique est minime, de même que leur influence habituelle sur les propriétés mécaniques. Il existe cependant d'importantes différences. Les anomalies thermomagnétiques se manifestent dans des métaux purs, des composés définis et des solutions solides. Les anomalies X n'existent que dans les solutions solides et leur hystérésis thermique est un peu plus grande. C'est pourquoi, on s'est demandé à Imphy si elles pouvaient agir sur les propriétés mécaniques.

Quelques difficultés rencontrées en 1938, dans la fabrication des nickel-chrome 80-20 pour résistances électriques, vinrent fortifier cette présomption. Des fils machine (diamètre 6 mm) laminés à chaud mais terminés au-dessous du rouge sombre, c'est-à-dire *énergiquement pétris durant leur refroidissement*, se rompaient dans les fours de recuit quand l'ascension de la température était rapide; leur rupture sèche accusait ainsi une fragilité qui ne pouvait être attribuée à un simple écrouissage.

Du jour où il parut probable que l'anomalie X n'était autre qu'une transformation ordre $\rightleftharpoons$ désordre, on put envisager ses conséquences pour réaliser un gain de dureté. Et du jour où les travaux de Taylor et Hinton,

([1]) P. CHEVENARD, *J. Inst. Metals*, 36, n° 2, 1926, p. 39.

Nordheim et Grant en établirent l'identité, MM. Waché et Josso orientèrent leurs recherches sur l'utilisation pratique de la transformation ordre $\rightleftharpoons$ désordre.

Depuis plusieurs années déjà, il était connu que l'incorporation aux nickel-chrome ou aux fer-nickel-chrome d'éléments capables de former des agrégats dont les constituants plus solubles à chaud qu'à froid, rendaient possible le traitement thermique appelé *durcissement structural*. On savait qu'un tel résultat peut être obtenu par plusieurs additions : glucinium [2], aluminium [3], aluminium + titane, niobium, etc.

Les études entreprises sur le durcissement de tels alliages, bien connus pour leur résistance au fluage à hautes températures, montrèrent que le principal facteur du gain de dureté conféré par revenu après hypertrempe réside, non pas dans la restitution de l'agrégat stable à froid par dédoublement de la solution solide hypertrempée, mais dans le *trouble d'homogénéité* qui constitue l'étape intermédiaire obligée entre la solution instable hypertrempée et l'agrégat restitué par revenu.

MM. Waché et Josso se sont demandé si, pour créer l'état instable dans une solution solide affectée d'une transformation ordre $\rightleftharpoons$ désordre, une intervention mécanique très intense ne contribuerait pas, au même titre que l'hypertrempe, à provoquer le chassé-croisé des atomes entre les sommets du réseau austénitique, chassé-croissé qui aboutit à créer l'état instable désordonné. Ils se sont demandé en même temps, si un revenu effectué à température convenable, ne pouvait conférer un gain de dureté, déterminé par le retour vers un état plus ordonné, c'est-à-dire plus stable. Si, en effet, un tel processus s'avérait utilisable, il devrait conduire à de très hautes duretés, le durcissement d'ordre physicochimique conféré par le revenu, pouvant être superposé au durcissement banal produit par l'écrouissage sans amoindrir sensiblement ce dernier.

La Note de MM. Waché et Josso établit le bien-fondé de leurs prévisions, dont il est équitable de souligner la nouveauté et l'importance pratique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation des termes supérieurs des alcanoates de cobalt bivalent.* Note de MM. **Jean Amiel** et **Claude Moreau**, présentée par M. Paul Pascal.

L'obtention de ces termes est particulièrement difficile à un degré de pureté satisfaisant, à cause de la formation de sels basiques lorsqu'on utilise les méthodes générales habituelles; la technique mise au point donne des produits purs.

---

(2) Masing et Kpoll, *Bevyllum Arbeiten* (*Wissenschaftliche Veröffentlichüngen aüs dem Siemens Kouzern*, 1929, Berlin, J. Springer.

(3) P. Chevenard, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 846.

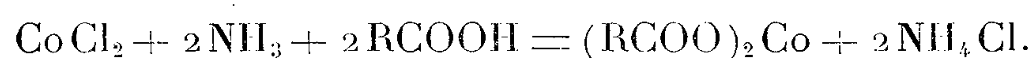
Depuis très longtemps on a préparé des alcanoates de différents métaux lourds ([1]), ([2]), ([3]). On trouve parmi eux les seuls composés d'un prix de revient raisonnable à pour cent élevé de métal, qui soient solubles dans un grand nombre de solvants organiques. D'autre part, un certain nombre d'entre eux sont doués d'une activité catalytique. Quelques sels de cobalt ont été préparés ([4]), ([5]), mais les méthodes déjà anciennes indiquées par les auteurs conduisent en fait à des mélanges de sels basiques et neutres. Le pour cent de cobalt trouvé est presque toujours supérieur au pour cent calculé.

Par exemple la méthode utilisée par Caspari ([4]) (pour les laurates) consistant à faire bouillir ensemble une solution d'acétate de cobalt dans l'alcool à 50° et une solution d'acide gras dans l'alcool à 95°, fournit les résultats suivants :

Alcanoates.	Co calculé (%).	Co trouvé (%).
$Co(C_{12}H_{23}O_2)_2$	12,88	19,7
$Co(C_{14}H_{27}O_2)_2$	11,48	15,0
$Co(C_{18}H_{35}O_2)_2$	9,37	12,1

tandis que la méthode préconisée par Kœning ([5]), qui est une double décomposition entre une solution de chlorure ou sulfate de cobalt et le savon de sodium de l'acide gras envisagé, donne des résultats non reproductibles. Nous nous sommes donc efforcés au cours de la préparation d'éviter la formation des sels basiques en éliminant les causes d'hydrolyse. La méthode proposée est la suivante :

a. Principe. — On fait passer un courant de gaz ammoniac sec au sein d'une solution bouillante de chlorure de cobalt anhydre et de l'alcanoïque correspondant au sel désiré dans l'alcool absolu. Le processus probable peut se schématiser ainsi :



$$CoCl_2 + 2NH_3 + 2RCOOH = (RCOO)_2Co + 2NH_4Cl.$$

b. Mode opératoire. — Les meilleurs résultats semblent être obtenus avec un mélange équimoléculaire de chlorure de cobalt ($CoCl_2$ anhydre obtenu en atmosphère sèche à 140°) et d'alcanoïque, soit une quantité double de la quantité stœchiométrique. Les essais ont été faits dans les conditions suivantes :

$CoCl_2$, 2/100e de mol ; alcanoïque, 2/100e de mol ; éthanol absolu, 200 mol ; courant de NH_3 sec jusqu'à ce que le pH de la solution soit sensiblement constant et égal à 8,8.

([1]) Chevreul, *Les corps gras.*

([2]) *Liebigs. Ann.*, 35, 1840, p. 51; 84, 1851, p. 297; 88, 1853, p. 298.

([3]) Kahlenberg; *Journal of physical chemistry*, 6, 1902, p. 1.

([4]) Caspari; *American Chemical Journal*, 27, 1902, p. 310.

([5]) Koening, *Journal of the American Society*, 36, 1914, p. 954, 956.

La séparation de l'alcanoate est réalisée en utilisant sa forte différence de solubilité à chaud et à froid dans l'éthanol.

On filtre le mélange réactionnel bouillant pour éliminer les produits solides (qui renferment en particulier des ammoniacates de sels de cobalt) et on laisse refroidir la solution alcoolique : l'alcanoate précipite ainsi que l'acide non combiné. On se débarrasse de ce dernier en lavant à l'éther dans lequel l'alcanoate est beaucoup moins soluble que l'alcanoïque.

c. Résultats. — La méthode est surtout applicable à partir de C_{12} ; pour les termes inférieurs la grande solubilité même à froid, des alcanoates, dans l'éthanol rend la séparation plus délicate.

Voici quelques résultats obtenus :

alcanoates.	% de Co trouvé.	% de Co calculé.
$(C_{14}H_{27}O_2)_2Co$	11,4	11,48
$(C_{16}H_{31}O_2)_2Co$	10,3	10,34
$(C_{18}H_{35}O_2)_2Co$	9,3	9,37

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les oxysulfures des terres rares cériques.* Note (*) de M. **Marius Picon** et Mme **Madeleine Patrie**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les oxysulfures de lanthane, praséodyme, néodyme et samarium se préparent comme les sels de cérium et d'yttrium par action de l'oxyde sur le sulfure à 1350°. Ils ont une maille hexagonale et des densités voisines des valeurs théoriques. Ils sont moins oxydables que les dérivés de cérium et d'yttrium. L'oxysulfure de samarium résiste seul à la carburation. L'aluminium se combine à chaud électivement à l'oxygène.

Eastman et ses collaborateurs [1] ont décelé l'existence de l'oxysulfure de cérium O_2SCe_2 comme produit de l'action de SH_2 humide sur O_2Ce, puis Zachariasen [2] a caractérisé une maille hexagonale pour ce composé. Flahaut et Guittard [3] ont fourni une méthode de préparation, dans le cas du cérium et de l'yttrium, par combinaison directe du sulfure et de l'oxyde du métal trivalent à 1350°.

Avec les oxydes des terres rares cériques suivantes : La, Ce, Pr, Nd et Sm, nous avons d'abord constaté que SH_2 humidifié par lavage à 0° donne des oxysulfures entre 550° et 700°, mais la totalité de l'oxyde ne se transforme pas avant que du sulfure prenne déjà naissance (à 700° pour La et Nd, à 600° avec Ce et Sm). La méthode de Flahaut et Attal [4] utilisant l'action de l'hydrogène humide sur les sulfures à 500° ne conduit pas non plus aux oxysulfures purs.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) Eastman, Brewer, Bromley, Gilles et Lofgren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3896.

(2) *Acta Crystallogr.*, 1, 1948, p. 265.

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955 p. 1775.

(4) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 682.

Par contre, le procédé de Flahaut et Guittard indiqué ci-dessus donne d'excellents résultats avec La, Pr, Nd et Sm. On utilise l'oxalate de la terre rare et un excès de sulfure d'environ 20 %. Dans le cas du samarium, on constate que si l'on calcine l'oxalate dans le vide au contact du sulfure, il se produit finalement à 1350° une quantité appréciable de sous-sulfure SSm. Il est donc nécessaire d'effectuer au préalable une calcination modérée à l'air de l'oxalate afin de préparer l'oxyde. On comprime ensuite le mélange avec le sulfure à 150 kg/cm². La chauffe dans le four à vide à résistance et nacelle de graphite est poursuivie pendant 3 h à 1350°. Finalement, l'excès de sulfure est éliminé par un traitement de 1 h à froid avec de l'acide acétique dilué à 1/10[e].

Les résultats analytiques et les propriétés physiques sont groupés dans le tableau suivant. Les données relatives à O_2SCe_2 et O_2SY_2 ont été obtenues par Flahaut et Guittard ([3]).

Oxysulfure de...	Lanthane.	Cérium.	Praséodyme.	Néodyme.	Samarium.	Yttrium.
Aspect..........	Blanc jaune.	Brun marron.	Noir.	Blanc bleuté.	Blanc beige.	Blanc gris.
	Paramètre de la maille hexagonale (avec une molécule).					
D'après Zachariasen :						
a..............	4,03 ± 0,02	4,008 ± 0,001	–	–	–	–
c..............	6,88 ± 0,04	6,833 ± 0,003	–	–	–	–
Trouvé { *a*.....	4,020	4,004	3,96	3,934	3,884	3,780
Trouvé { *c*.....	6,906	6,872	6,81	6,759	6,673	6,563
Densité { théorique.	5,87	6,00	6,21	6,46	6,95	4,95
Densité { trouvée...	5,77	6,00	–	6,22	6,90	4,86
	Composition.					
Soufre (%)						
Théorie........	9,38	9,31	9,27	9,09	8,79	13,26
Trouvé.........	9,3	9,96	–	9,4	8,6	13,6
Métal (%)						
Théorie........	81,26	81,39	81,47	81,83	82,44	73,52
Trouvé.........	81,8	81,4	–	81,4	83,2	73,5
	Susceptibilité magnétique.					
$\times 10^{-6}$ (C. G. S.)..	Faiblement paramagnétique	2 139	–	4 846	993,9	Faiblement paramagnétique
	Point de fusion instantanée ± 20°.					
Température (°C)..	1940	1950	–	1990	1980	2 120
Distillation simultanée......	50%	Nulle	–	17%	30%	60%
Carburation simultanée......	Nette	Nette	–	Nette	Nulle	Nette
Carburation par le graphite en 30 mn.	à 1500°	à 1500°	–	à 1500°	à 1650°, on a S_4Sm_3 sans carburation	à 1500°
Attaque par CH_3CO_2H 1/10 à froid.....	Nette et lente	Nette et lente	–	Nette et lente	Nulle	Nulle

Les susceptibilités magnétiques mesurées par M. Hoarau présentent l'intérêt d'être très voisines des valeurs obtenues expérimentalement avec les sels des terres rares en solutions aqueuses ou de celles des sulfures.

Les points de fusion ont été déterminés par une méthode instantanée qui permet généralement d'éviter l'action des supports. Le produit est comprimé à 150 kg/cm^2 en une mince plaquette qui est fixée verticalement dans un socle en graphite. On dégaze complètement à 1400° avec un vide de 1/2500e de millimètre Hg. On monte ensuite rapidement, en 20 s environ, à la température de fusion. Les mesures pyrométriques sont précises à $\pm$ 20°.

La carburation a été réalisée par une chauffe de 30 mn dans un creuset de graphite, le produit étant en outre recouvert par de minces lamelles du même carbone. L'oxysulfure de samarium est le seul qui ne se carbure pas. Il se réduit cependant à 1650°. Le sous-sulfure formé après le départ de l'oxygène est instable et conduit à S_4Sm_3.

Les composés du samarium et de l'yttrium se distinguent encore par leur meilleure insolubilité dans l'acide acétique dilué froid.

Tous ces corps sont rapidement attaqués par les acides minéraux même dilués et froids. Ils sont cependant moins facilement solubilisés que les sulfures correspondants.

Alors que les oxysulfures de Ce et Y sont assez oxydables, ceux de La, Nd et Sm sont parfaitement stables à l'air, même après un séjour de 15 jours à 200°. Une solution de permanganate de potassium diluée n'oxyde que le sel de cérium, alors que la liqueur d'iode N/10 agit sur les dérivés du cérium et du lanthane.

L'aluminium exerce une réduction dans le vide au-dessus de 1200°. Elle est complète en 3 h à 1275°. Tout l'oxygène passe en oxydes d'alumium (O_3Al_2 et sous oxyde). On isole finalement un sous-sulfure SMe et l'excès de la terre rare fournit un alliage avec l'aluminium de structure cubique type ClNa, analogue au composé AlNd déjà décrit.

CHIMIE MINÉRALE. — *Limites du domaine de stabilité du monosulfure de nickel hexagonal.* Note (*) de MM. **Marc Laffitte** et **Jacques Benard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sulfure de nickel hexagonal a un domaine d'homogénéité dont les compositions limites, de 480 à 780°C, correspondent aux formules $Ni_{1,00}S$ et $Ni_{0,943}S$. Les dimensions de la maille cristalline diminuent en même temps que la concentration en nickel.

On sait depuis longtemps que le monosulfure de nickel hexagonal est susceptible de subir des variations importantes de composition en phase homogène.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

Les limites du domaine d'existence de cette phase ont été déterminées par W. Biltz (1) et par T. Rosenqvist (2), à l'aide de mesures de tensions de dissociation. L'existence d'une divergence entre les résultats de ces auteurs nous a incités à reprendre ces déterminations par une méthode différente : la mesure des dimensions de la maille cristalline en fonction de la composition.

La préparation des échantillons est faite par voie sèche : des mélanges de nickel et de soufre en proportions déterminées sont longuement broyés au mortier d'agate, puis introduits dans des ampoules de silice transparente. Après scellement sous une pression inférieure à 10^{-4} mm de mercure, les ampoules sont maintenues dans un four à température constante pendant une durée suffisante pour que l'équilibre soit réalisé; cette durée varie de une semaine à deux mois suivant les températures pour assurer une bonne homogénéisation. Dans ces conditions, on obtient un sulfure de couleur jaune laiton, présentant un éclat métallique très marqué. L'examen au microscope montre qu'il est constitué de cristaux bien formés. Les diagrammes des rayons X ne permettent généralement de faire des mesures précises qu'aux angles de Bragg inférieurs à 45° par suite de l'élargissement des raies aux grands angles. Cet élargissement qui semble être lié à un état d'imperfection du réseau n'a pu être évité par aucun traitement. Il ne s'agit pas en particulier de déformations résultant du passage brusque de la température d'homogénéisation à la température ordinaire puisqu'un refroidissement lent conduit au même résultat. De même, des diagrammes faits sur des poudres recuites après broyage et sur des échantillons non broyés montrent que la pulvérisation au mortier d'agate n'entraîne aucun élargissement des raies. On aurait enfin pu penser que les sulfures obtenus n'étaient pas homogènes : hypothèse bien improbable, puisque des essais effectués sur des sulfures portés un mois à une température voisine de celle de la fusion n'apportent pas d'amélioration.

Les paramètres cristallins sont mesurés au moyen d'un montage de Seeman-Bohlin avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre, isolé en utilisant un monochromateur à lame courbe. L'étalonnage est réalisé en mélangeant du chlorure de sodium à la poudre examinée.

On a reproduit sur la figure 1 les variations des paramètres a et c de la maille hexagonale du sulfure de nickel (groupe spatial $P6_3mc$) en fonction de la teneur en soufre à 485°C. Les courbes de variation présentent chacune deux cassures correspondant aux limites de la phase homogène $Ni_{1-x}S$ à cette température. Ces limites correspondent du côté riche en nickel à la composition exactement stœchiométrique $Ni_{1,00}S$, et du côté riche en soufre à la composition $Ni_{0,943}S$. Les phases respectivement en équilibre avec la phase $Ni_{1-x}S$ à ces limites sont Ni_6S_5 et NiS_2, dont les raies caractéristiques n'appa-

(1) W. Biltz, A. Voigt et K. Meisel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **228**, 1935, p. 275-285.

(2) *J. Iron Steel Inst.*, **176**, 1954, p. 37-57.

raissent que lorsque leur concentration dans le mélange biphasé devient appréciable.

La détermination des limites d'homogénéité aux différentes températures a été faite ensuite en déterminant les valeurs du paramètre de la phase $Ni_{1-x}S$ lorsque celle-ci est en équilibre avec les phases adjacentes et en portant ces valeurs sur la courbe de variations de *c* en fonction de la concentration, établie à 485°C. Les résultats sont rassemblés dans le diagramme de la figure 2.

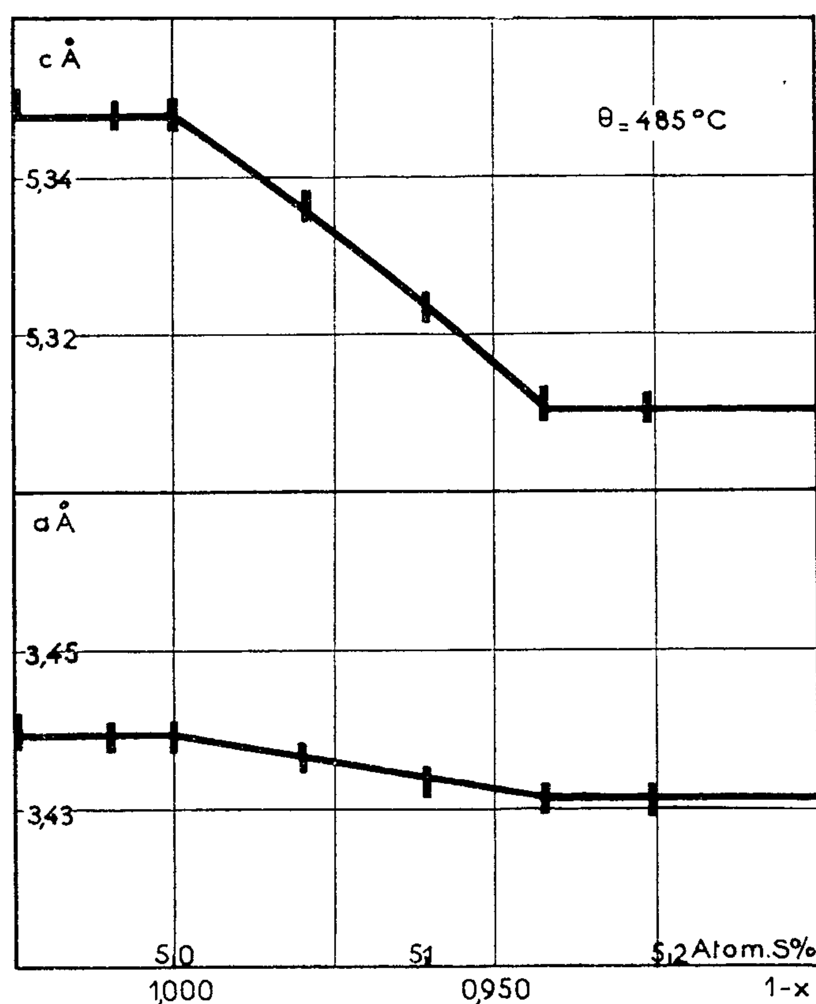


Fig. 1.

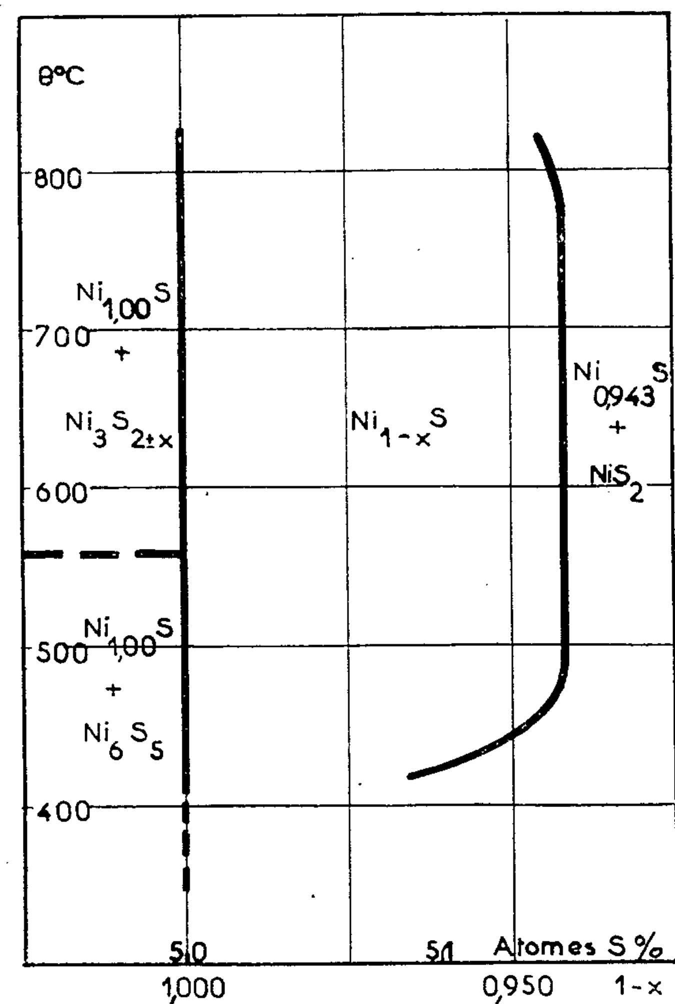


Fig. 2.

On constate que la limite du côté riche en nickel correspond, quelle que soit la température, à la composition stœchiométrique $Ni_{1,00}S$. L'équilibre a lieu au-dessous de 560°C avec le sulfure Ni_6S_5 et au-dessus de cette température avec la phase non stœchiométrique $Ni_3S_{2\pm x}$. Du côté riche en soufre, la composition limite reste invariable de 480 à 780°C et correspond à la formule $Ni_{0,943}S$. L'étendue du domaine diminue légèrement au-delà de 780°C et rapidement au-dessous de 480°C.

Si l'on compare ces limites à celles qui ont été déterminées antérieurement par l'étude des équilibres de ces sulfures avec des mélanges H_2-H_2S (1), (2), on constate qu'elles sont en excellent accord du côté riche en nickel. Du côté riche en soufre, la limite que nous observons entre 480 et 780° C est très voisine de celle donnée par T. Rosenqvist ($Ni_{0,945}S$); par contre elle est très différente de celle proposée par W. Biltz ($Ni_{0,833}S$).

Les écarts à la composition stœchiométrique s'accompagnent d'une diminution du volume de la maille élémentaire, due pour la plus grande part à une

contraction importante parallèlement à l'axe de symétrie hexagonale, c'est-à-dire dans le sens des plus courtes distances Ni-Ni. Il est intéressant de remarquer que l'existence d'un domaine de variation de composition relativement étendu pour le monosulfure de nickel est un caractère commun à la plupart des composés possédant le même arrangement cristallographique, parmi lesquels on peut citer de nombreux sulfures, séléniures, et tellurures des métaux de transition.

CHIMIE MINÉRALE. — *Produit ionique de l'ammoniac liquide.* Note (*) de M. **Michel Charret**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude de piles à électrodes d'hydrogène et à électrodes d'amalgame d'ammonium fonctionnant dans l'ammoniac liquide, montre que le produit ionique de l'ammoniac liquide est $10^{-29\pm1}$.

Pleskov et Monoszon [1] ayant déterminé les activités du nitrate et du chlorure d'ammonium dans l'ammoniac liquide, en utilisant une électrode à hydrogène, et Fredenhagen [2] ayant obtenu la solubilité de différents sels dans l'ammoniac liquide en utilisant des piles à hydrogène, nous avons essayé de faire fonctionner des piles de concentration à électrodes d'hydrogène avec des solutions de sels dans l'ammoniac liquide et du type suivant :

Platine platiné	H_2	NO_3NH_4 Concentration C_1	NO_3K Solution concentrée	NO_3NH_4 Concentration C_2	H_2	Platine platiné

La pile est constituée ainsi : deux tubes jaugés contenant chacun une plaque de platine platiné servant d'électrode sont munis à leur partie inférieure d'une arrivée d'hydrogène; ils sont reliés à la solution de jonction (NO_3K) par des tubes de faible diamètre contenant, pour limiter la diffusion, un tampon de laine de verre. Après introduction de poids connus de nitrate d'ammoniaque dans les tubes à électrodes, et de nitrate de potasse dans le pont, l'appareil et les sels sont soigneusement desséchés. On condense alors dans l'appareil des volumes connus (grâce aux traits de jauge) d'ammoniac anhydre suivant la technique déjà décrite [3]; ces volumes sont tels que les électrodes soient partiellement immergées dans les solutions. On envoie un courant d'hydrogène, purifié de façon classique, et desséché par réfrigération à l'air liquide. La force électro-

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, 6, 1935, p. 513.

(2) Fredenhagen et Cadenbach, *Z. Anorg. Chem.*, 186, 1930, p. 1.

(3) Cueilleron et Charret, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 168.

motrice de la pile est mesurée par la méthode de compensation de Poggendorf.

Les résultats obtenus montrent que, bien que les électrodes ne soient pas empoisonnées, l'hydrogène n'est pratiquement pas adsorbé par le platine, à — 50°C, dans l'ammoniac liquide. Nous n'avons donc pu faire fonctionner des piles de concentration à électrodes d'hydrogène dans l'ammoniac liquide.

Dans ces conditions, nous avons réalisé, avec des solutions de sels dans l'ammoniac liquide, des piles de concentration à électrodes d'amalgame d'ammonium du type suivant :

Amalgame d'ammonium	INH_4 Concentration C_1	IK Solution concentrée	INH_4 Concentration C_2	Amalgame d'ammonium

La pile est constituée par deux tubes jaugés au fond desquels est placé l'amalgame d'ammonium servant d'électrode et relié à l'extérieur par un contact de tungstène soudé au verre. Ces tubes sont reliés à la solution de jonction (IK) par des tubes de faible diamètre et contenant, pour limiter la diffusion, un tampon de laine de verre. Chacun des tubes jaugés porte, à sa partie inférieure, un dispositif permettant de laver l'amalgame d'ammonium à l'ammoniac liquide; en effet, pour éviter tout contact avec l'air, l'amalgame d'ammonium est préparé dans l'appareil par action, sur de l'amalgame de potassium, d'une solution d'iodure d'ammonium dans l'ammoniac liquide.

Après introduction de poids connus d'iodure d'ammonium et de potassium, l'appareil est desséché et l'on condense de l'ammoniac anhydre ([3]) jusqu'aux traits de jauge. Les forces électromotrices sont mesurées par la méthode de compensation de Poggendorf; elles vérifient la loi de Nernst, tout comme des piles de concentration fonctionnant en solutions aqueuses.

En utilisant une électrode à hydrogène, et par la méthode des forces électromotrices, Pleskov et Monoszon ([1]) et Fredenhagen ([2]) donnent respectivement pour produit ionique de l'ammoniac liquide : $-1,9.10^{-33}$ et 10^{-22} alors que Shoji Makishima ([4]) calcule : -5.10^{-34}

Ces nombres sont entre eux comme : 1 et 10^{12}.

Pour déterminer cette constante par la méthode des forces électromotrices, nous avons réalisé avec l'appareil précédent, la pile suivante fonctionnant avec des solutions de sels dans l'ammoniac liquide :

Amalgame d'ammonium	INH_4 0,1 N	IK Solution concentrée	KNH_2 0,1 N	Amalgame d'ammonium

L'amidure de potassium se décomposant rapidement à l'air, il est néces-

([4]) *J. Faculty Eng. Tokyo Imp. Univ.*, 21, n° 3, 1938, p. 115.

saire de le préparer et de le placer dans la pile sans qu'il ait de contact avec l'atmosphère.

La force électromotrice de cette pile étant de : 1190 ± 40 mV à — 50°C, la théorie classique (5) permet de donner, pour produit ionique de l'ammoniac liquide :

$$(NH_4^+)(NH_2^-) = 10^{-29\pm1}.$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude d'un diquinol anthracénique monoacétylénique.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **Pierre-Jean Cornu**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le dihydroxy-9.10 phényléthynyl-9 phényl-10 dihydro-9.10 anthracène subit des migrations anionotropiques, soit simple (intéressant l'hydroxyle voisin de la triple liaison), soit doubles (la seconde migration étant transannulaire). Comparaison avec le comportement du dihydroxy-9.10 bis (phényléthynyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène.

Nous avons comparé le comportement vis-à-vis des acides du diquinol monoacétylénique I*a* (1) à celui du diquinol diacétylénique I*b* (2). Ce dernier donne très facilement des composés du type II*b* (2), (3) par double migration anionotropique. Dans le cas du diquinol monoacétylénique I*a*, nous avons obtenu deux corps analogues à II*b*; il s'agit du composé dihalogéné éthylénique II*a* (X = Cl) et du sulfate éthylénique cyclique III*a*. Mais nous avons également préparé des composés cétoniques, le cétol IV*a*(Z=OH) et ses dérivés (éthers, esters chlorhydrique et acétique), dont il n'est pas possible d'obtenir les correspondants en série diacétylénique.

1. Les réactifs qui donnent des corps analogues à II*b* sont ClH et SO_4H_2 (dilué par de l'éther *n*-butylique), qui produisent respectivement le dichlorostyryl-9 phényl-10 anthracène, $C_{28}H_{18}Cl_2$, II*a* (X = Cl), F_{inst} 248-249°, et le sulfonyldioxystyryl-9 phényl-10 anthracène, $C_{28}H_{18}O_4S$, III*a*, F_{inst} 211-212°. Ces deux corps jouissent de quelques-unes des propriétés des composés analogues II*b* (2) et III*b* (4). En particulier, le corps chloré II*a* est déshalogéné, par le zinc et l'alcool, en l'hydrocarbure acétylénique VIII*a* (1); quand au sulfate III*a*, il est réduit par IK et l'acide acétique en phénacyl-9 phényl-10 anthracène, $C_{28}H_{20}O$, IV*a* (Z = H), F_{inst} 262-263° (oxime $C_{29}H_{21}ON$, F_{inst} 236-237°).

---

(5) Glasstone, *Électrochimie des solutions*, traduct. Dupont et Jacquet, Alcan, Paris, 1936, p. 360.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

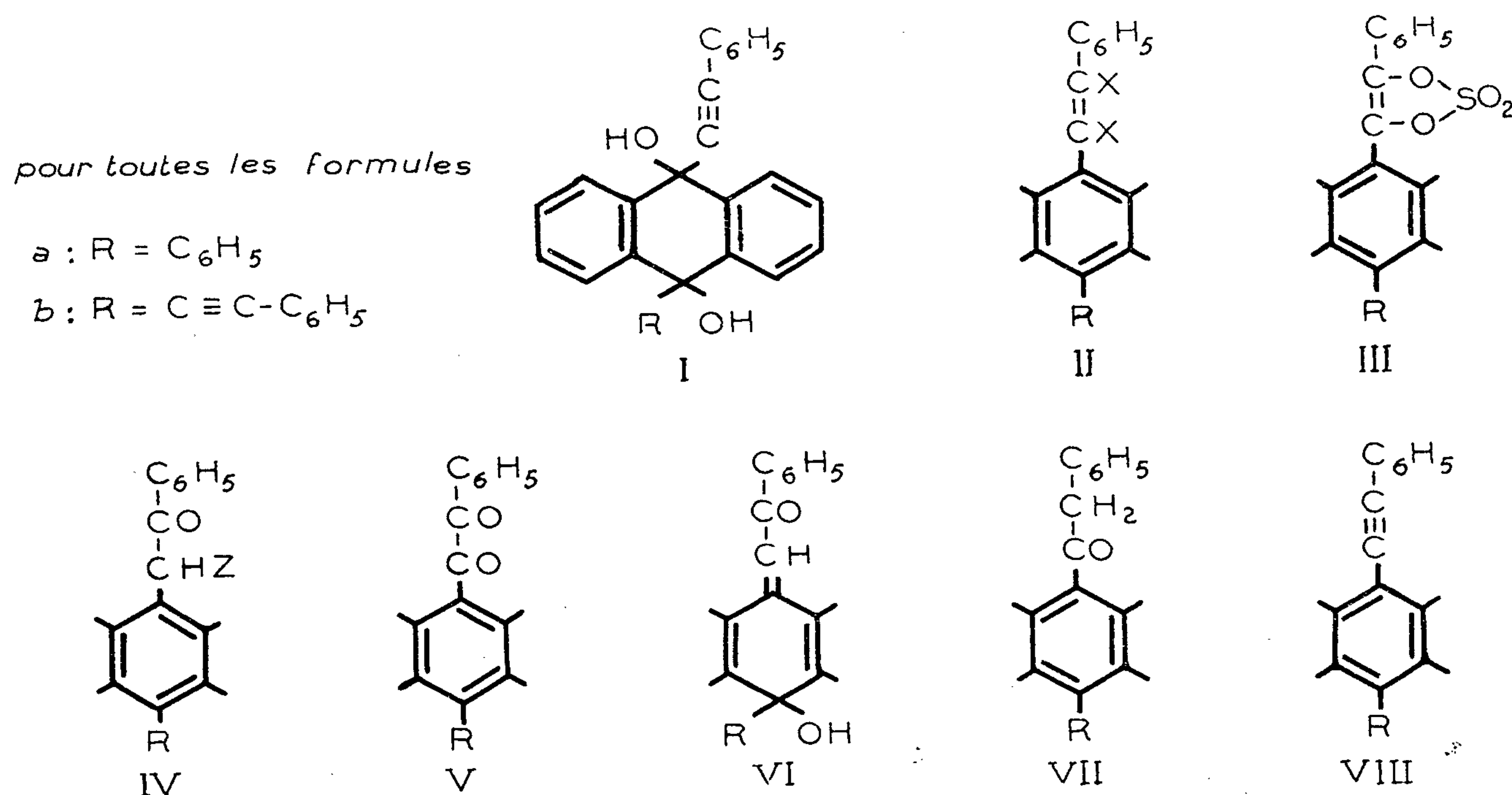
(1) C. Dufraisse et A. Bouteron, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 931.

(2) G. Rio, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 207.

(3) G. Rio, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 982.

(4) G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 98.

2. Par contre, nous n'avons pas observé la formation de diéthers semblables à ceux de la série diacétylénique II*b* (X = OR). Avec le méthanol en présence d'acide sulfurique, quelles que soient les conditions, nous n'avons obtenu que le cétoéther IV*a* (Z = OCH_3), ou méthoxyphénacyl-9 phényl-10 anthracène, $C_{29}H_{22}O_2$, F_{inst} 175-176° (oxime $C_{29}H_{23}O_2N$, F_{inst} 247-248°). Avec l'éthylèneglycol et SO_4H_2, le diacétylénique I*b* donne un diéther cyclique(3); le monoacétylénique fournit un cétoéther IV*a*(Z = OCH_2CH_2OH), $C_{30}H_{24}O_3$, F_{inst} 176-177°.



Le cétol IV*a*(Z = OH) correspondant à ces cétoéthers, et qui n'a pas d'analogue non plus en série diacétylénique, a été obtenu aussi à l'aide d'acide sulfurique, dilué cette fois par du dioxane. On peut noter en passant que SO_4H_2 donne ici, suivant le milieu, le sulfate (éther *n*-butylique) ou le cétol (dioxane). Cet isomère du diquinol de départ, l'hydroxyphénacyl-9 phényl-10 anthracène, $C_{28}H_{20}O_2$, IV*a*(Z = OH) n'a été obtenu qu'à l'état solvaté par du dioxane, qui n'a pu être éliminé (0,1 mol environ par molécule), et fondant à 206-207°. Sa constitution est néanmoins en accord avec les propriétés suivantes :

a. Il est réduit par CH_3CO_2H et IK en cétone simple IV*a* (Z = H).

b. Il possède deux atomes d'hydrogène mobile (Zerevitinoff). Traité par la potasse méthylique, il donne une solution orangé rouge, contenant vraisemblablement un dérivé alcalin de l'ènediol isomère; ce dérivé s'autoxyde à l'air suivant le mécanisme général proposé par Rigaudy (5); on a isolé et caractérisé

(5) J. Rigaudy, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 253.

les produits de scission, c'est-à-dire les acides benzoïque et phényl-10 anthroïque ([6]).

c. L'ènediol, évoqué ci-dessus, doit vraisemblablement se trouver à l'état libre dans la solution, jaune et fluorescente en vert, du cétol dans la pyridine; mais on n'a pu isoler que le corps initial par évaporation du solvant sous vide. En présence d'air, il y a, là encore, autoxydation, mais plus lentement qu'en solution potassique. Le corps formé est la dicétone V*a*, ou phénylglyoxylyl-9 phényl-10 anthracène, $C_{28}H_{18}O_2$, jaune, F_{inst} 195-196°. Ce corps a été également préparé par deux méthodes. La première est l'oxydation directe de l'acétylénique VIII*a* par MnO_4K en solution acétonique. La seconde est l'hydratation du même acétylénique, par SO_4H_2 dilué par CH_3CO_2H, en phénylacétyl-9 phényl-10 anthracène, VII*a*, jaune clair, $C_{28}H_{20}O$, F_{inst} 143-144°, suivie d'une oxydation par SeO_2 en milieu acétique.

d. La chloruration du cétol IV*a* (Z = OH) par le chlorure de thionyle dilué par l'éther, à température ambiante, donne le chlorophénacyl-9 phényl-10 anthracène IV*a* (Z = Cl), $C_{28}H_{19}OCl$, F_{inst} 208-209°. Ce dernier est également obtenu par action de ClH en milieu acétique sur le cétoéther IV*a* (Z = OCH_3).

3. Si, au lieu de traiter le diquinol de départ I*a* par des acides forts en divers milieux, comme en 1 et 2, on le soumet à l'action d'un acide faible, l'acide acétique, il se transforme en un autre isomère, le phénacylidène-9 phényl-10 dihydro-9.10 anthranol-10, VI*a*, $C_{28}H_{20}O_2$, F_{inst} 205-206°. Ce corps n'a pas d'analogue en série diacétylénique, car l'acide acétique transforme le diquinol diacétylénique I*b* en un mélange de corps à structures anthracéniques et non dihydroanthracéniques comme VI*a* ([7]).

La structure du composé VI*a* a été prouvée par l'étude de son spectre et est en accord avec les réactions de migrations transannulaires suivantes : *a*. ClH en solution acétique donne le cétochlorure IV*a* (Z = Cl). *b*. CH_3OH, en présence de SO_4H_2, donne le cétoéther IV*a* (Z = OCH_3). *c*. L'acide acétique, dont l'acidité a été augmentée par l'addition de ClK ([8]), donne l'acétoxyphénacyl-9 phényl-10 anthracène, IV*a* (Z = $OCOCH_3$), $C_{30}H_{22}O_3$, F_{inst} 228-229°. Ce corps a été encore obtenu par les méthodes habituelles, estérification du cétol IV*a* (Z = OH) par l'acide acétique en présence de SO_4H_2, et action de l'acétate de potassium en acide acétique sur le cétochlorure IV*a* (Z = Cl). Il s'autoxyde comme le cétol précédent si on le traite par la potasse méthylique en présence d'air; on isole également les acides benzoïque et phényl-10 anthroïque. *d*. Par contre, si l'on essaie d'isomériser VI*a* en cétol IV*a* (Z = OH), par l'acide sulfurique dilué par du dioxane, on obtient, par un phénomène de dismu-

---

([6]) C. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M[me] L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 4, 1937, p. 1260.

([7]) G. RIO, *Ann. Chim.*, *ibid*, p. 187.

([8]) I. M. KOLTHOFF et A. WILLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1014.

tation, des quantités à peu près équimoléculaires de la monocétone IV*a* (Z = H) et de la dicétone V*a*.

4. En résumé, mis à part quelques composés analogues à ceux que donne le diquinol diacétylénique I*b* (dichlorure, sulfate), le diquinol monoacétylénique I*a* se comporte vis-à-vis des acides assez différemment de son analogue diacétylénique I*b*; ceci est dû vraisemblablement à la différence des réactivités de ses deux hydroxyles. En effet, chacun de ceux du diquinol diacétylénique I*b* se trouve en α d'une triple liaison, et il doit être très difficile de ne pas les faire réagir simultanément; c'est ce que l'on constate, puisqu'il suffit d'un acide faible (acide acétique) pour provoquer la double réaction.

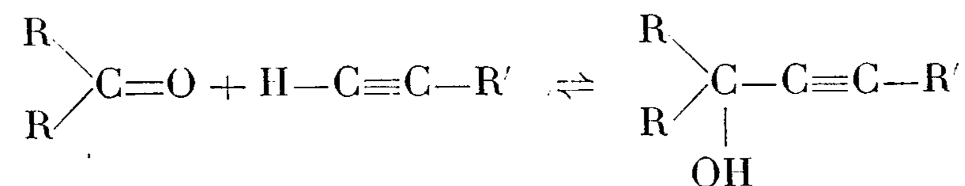
Le diquinol I*a* ne possède qu'un seul hydroxyle qui soit ainsi favorisé et qui migre en présence d'acide faible, en donnant la cétone éthylénique VI*a*. Un acide plus fort, SO_4H_2 en méthanol ou en dioxane, catalyse les deux migrations anionotropiques, mais il est vraisemblable que la première, celle qui concerne l'hydroxyle voisin de la triple liaison, doit être la plus rapide. On pourrait croire que la cétone éthylénique VI*a* soit un intermédiaire dans ces réactions, et, effectivement, on peut la transformer en cétoéther IV*a* ($Z = OCH_3$). Mais on n'a pu passer de VI*a* au cétol IV*a* (Z = OH), ce qui montre que les phénomènes sont assez complexes.

Quant aux réactions où se produit la même double transposition, II*a* et III*a*, qu'à partir du diquinol diacétylénique, les réactifs sont des acides, ClH et SO_4H_2 en éther *n*-butylique, dont la force est assez grande pour marquer peu de différence entre les réactivités des deux hydroxyles.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des amides disubstitués comme solvants réactionnels dans les réactions d'éthynylation.* Note de M[lle] **Nicole Robert**, MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs ont constaté que certains amides disubstitués sont des solvants réactionnels tout à fait remarquables pour les réactions d'éthynylation. Il convient de citer en particulier le N-diméthylformamide, le N-diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la N-acétylmorpholine.

Il est bien connu que la réaction d'éthynylation :



est influencée par la nature du solvant utilisé.

En particulier, certains auteurs ont recommandé, à la place de l'éther,

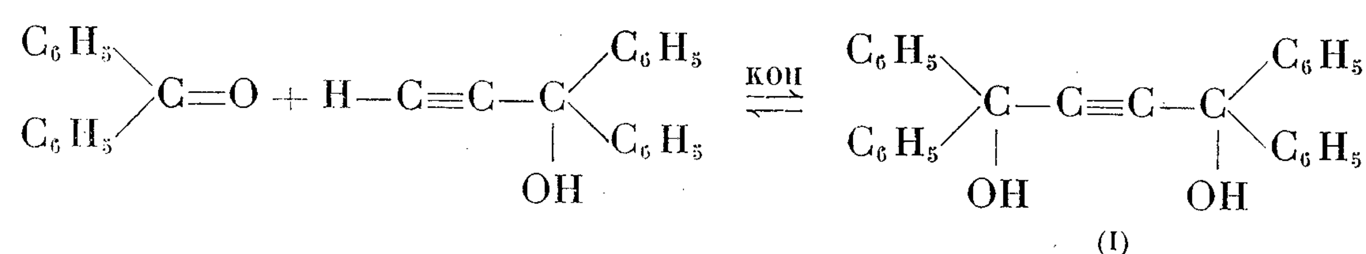
l'emploi d'acétals (méthylal) [1], d'éthéroxydes cycliques (tétrahydrofuranne) [2], d'amines tertiaires (pyridine) [3].

Nous avons constaté que les premiers termes des amides disubstitués possèdent à cet égard des propriétés tout à fait remarquables. La vitesse de réaction est influencée par la nature propre du solvant et par son pouvoir dissolvant vis-à-vis des réactifs mis en œuvre.

La potasse étant utilisée comme agent de condensation, ce sont en réalité les dérivés potassés des « ols » acétyléniques présents qui participent à la réaction réversible d'éthynylation [4].

Parmi les condensations réalisées, nous donnerons ici deux exemples :

1° *Condensation de la benzophénone avec le diphényl-1.1 propyne-2 ol-1* :



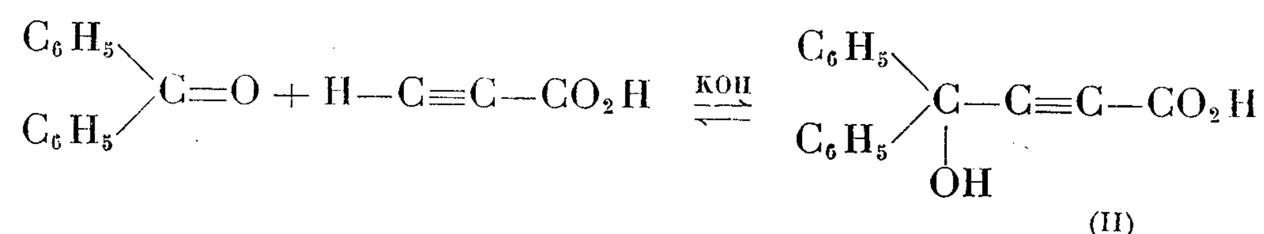
Comme les deux produits mis en réaction (benzophénone et diphénylpropargylate de potassium) sont généralement solubles et que le glycolate formé l'est peu, cet exemple présente un caractère de généralité capable de mettre en évidence l'efficacité propre du solvant sans ambiguïté (*voir* tableau I) :

TABLEAU I.

Solvant.	t.mn.	Rdt % glycol-I.	Solvant.	t.mn.	Rdt % glycol-I.
Benzène	60	14	N-diméthylpropionamide	5	67
Méthylal	60	32	N-diméthylformamide	5	85
Dioxanne	60	40	N-diéthylacétamide	2	85
Éther	60	42	N-acétylmorpholine	3	90
Tétrahydrofuranne	60	64	N-diméthylacétamide	2	95
Pyridine	60	85	N-méthylpyrrolidone	2	95

Réactions exothermiques; température initiale, 20°.

2° *Condensation de la benzophénone avec l'acide propiolique* :



(1) N. LOZAC'H, *Thèse*, Paris 1945.

(2) P. CADIOT et A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 100.

(3) *B. F.* n° 860.185 (1939), Cie Alais, Froges et Camargue.

(4) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1554 et 1903; 241, 1955, p. 212.

Cette condensation est difficile et n'a pu être réalisée dans les solvants habituels (tétrahydrofuranne...) en partie à cause de l'insolubilité du propiolate de potassium. Par contre, avec certains solvants amidés, dans lesquels le sel de potassium est relativement soluble, la réaction peut-être effectuée aisément (*voir* tableau II) :

TABLEAU II.

Solvant.	$H—C\equiv C—CO_2K$ (sol. moles/l).	T°C.	t.mn.	Rdt % acide II.
Tétrahydrofuranne...............	traces	50	60	0
N.diméthylacétamide............	0,15	13 à 15	5	37
N.méthylpyrrolidone............	0,25	–	5	46
N.diméthylformamide...........	0,35	–	5	72

Parmi les amides disubstitués, solubles dans l'eau, les premiers termes (N.diméthylformamide, N.diméthylacétamide, N.méthylpyrrolidone, N.acétylmorpholine...) se sont révélés les plus intéressants. L'ordre d'efficacité de ceux-ci peut cependant varier suivant la réaction envisagée.

Il convient de signaler toutefois que, simultanément à la réaction d'éthynylation, il peut se produire, sous l'influence de la potasse, une condensation des cétones diaromatiques sur le carbone en α des amides. Cette dernière (en cours d'étude), provoque l'apparition de produits secondaires dont la formation dépend des réactifs mis en œuvre. La réaction d'éthynylation est cependant toujours prépondérante, souvent unique. Le diméthylformamide, qui ne possède pas une constitution favorable à cette condensation, présente toutefois l'inconvénient d'être facilement saponifié par la potasse : son emploi se limite donc aux réactions effectuées à froid et sur petites quantités.

Enfin, comme ces amides sont de bons solvants de l'acétylène, ils en permettent l'obtention de solutions fortement concentrées qui ne pouvaient être obtenues jusqu'à présent que par élévation de la pression.

GÉOLOGIE. — *Détermination de l'âge absolu du granite carbonifère du Mayet de Montagne (Allier).* Note (*) de M. **Maurice Roques**, présentée par M. Charles Jacob.

L'âge absolu du granite carbonifère du Mayet de Montagne, près de Vichy (Allier), dans le Massif Central français, a été déterminé par la méthode dite au « plomb α-zircon », proposée par E. S. Larsen, N. B. Keevil et H. C. Harrison ([1]). Cette méthode consiste à déterminer l'âge d'une roche cristalline par mesure de la radioactivité α, et dosage du

(*) Séance du 16 janvier 1956.

([1]) *Bull. Soc. Geol. Amer.*, 63, 1952, p. 1045-1052.

plomb, dans le zircon extrait de la roche. Le calcul de l'âge suppose que le rapport U/Th est peu variable dans les zircons. Il suppose également que le zircon ne renfermait pas de plomb à l'origine, et qu'il n'a subi, au cours de son histoire géologique, ni perte en éléments radioactifs, ni perte en plomb radiogénique. Les auteurs américains ont annoncé que l'âge ainsi déterminé coïncidait à moins de 10 % près pour le zircon, avec l'âge mesuré par la méthode plus complète dite aux « isotopes du plomb ».

Quelques modifications ont été apportées à la technique proposée par E. S. Larsen. Le granite a été broyé et classé en deux lots passant respectivement aux tamis 100 et 200. Les minéraux lourds des deux lots ont été concentrés à la table à secousses, et le zircon a été séparé par traitement, au liqueurs denses, et à l'électro aimant. On a ainsi obtenu 150 mg de zircon à partir de 5 kg de granite environ. La purification a été achevée par lavage à l'eau régale diluée et à l'acide acétique. On a vérifié sur des monocristaux broyés de zircon pur que ce traitement qui attaque légèrement le zircon, ne modifie ni la teneur en plomb, ni la radioactivité.

La radioactivité α du thorium et de l'uranium contenus dans le zircon a été mesurée en couche mince au compteur à scintillation, suivant les indications de J. L. Kulp, H. D. Holland et H. L. Volchok ([2]).

La teneur en plomb a été déterminée au spectrographe à prisme dans l'ultraviolet, suivant une méthode dérivée de celle de C. L. Waring et Helen Worthing ([3]). On a utilisé un étalon interne au bismuth, incorporé à du carbonate de soude à raison de 1 mg/g. Le mélange évaporé à l'arc sous 10 A en 2 mn est constitué par 15 mg de zircon et 45 mg de carbonate bismuthé. Le calibrage de plaque a été obtenu par secteur à échelons. On a photométré la raie 2833,1 Å pour le plomb, et la raie 2938,0 Å pour le bismuth. La courbe d'étalonnage a été construite par addition de nitrate de plomb à un zircon à très faible teneur en plomb, ce procédé ayant donné de bien meilleurs résultats que l'addition de plomb à de la silice. La vérification de l'étalonnage a pu être effectuée sur des lots de zircon qui m'ont été obligeamment communiqués par MM. E. S. Larsen et H. Faul.

L'âge a été calculé avec la formule $t = 2\,420 \text{Pb}/\text{N}$, où t est l'âge du zircon en millions d'années, Pb sa teneur en plomb en microgrammes au gramme, et N sa radioactivité spécifique α par milligramme et par heure. Le coefficient 2 420 a été calculée à partir des constantes de désintégration du thorium et de l'uranium données par A. O. Nier, et en admettant avec Larsen que le rapport U/Th dans le zircon est tel que 71 % de l'activité α totale est attribuable à l'uranium. Il n'a pas été tenu compte de la décroissance des teneurs en thorium et en uranium au cours du temps, car elle peut être négligée pour les minéraux dont l'âge est inférieur à 500 millions d'années.

Le granite du Mayet de Montagne est un granite porphyroïde, monzonitique, à biotite. Il a été choisi pour vérifier la valeur de la méthode proposée en raison de son âge carbonifère supérieur bien établi. Son gisement a été précisé par J. Jung, M. Chichery et O. Vachias ([4]). Il métamorphise les sédiments viséens fossilifères du bassin de l'Ardoisière, et

---

([2]) *Trans. Amer. Geophys. Union*, 33, 1952, p. 101-113.

([3]) *Amer. Mineralogist*, 38, 1953, p. 827-833.

([4]) *Mém. Soc. Géol. Fr.*, n° 38, 1939.

il est anté-stéphanien comme tous les granites du Massif Central. Son âge absolu est donc compris entre les limites du Carbonifère supérieur, soit entre 203 et 235 millions d'années, d'après l'échelle des temps géologiques d'A. Holmes (5).

Trois déterminations ont été effectuées en des points du massif distants de plusieurs kilomètres.

1° Ferme à 400 m à l'Ouest-Nord-Ouest du moulin Chavan près d'Arronnes (Allier).

2° Boules exploitées à 3,7 km de Ferrières-sur-Sichon, route du Mazet (Allier).

3° A 850 m de la Guillermie, sur la route de Saint-Rémy (Allier).

Les résultats des mesures (M. Roques et Mme C. Pangaud) sont les suivants :

Échantillon n°	1.	2.	3.
Plomb en microgrammes par gramme	128	63	126
Activité α par milligramme et par heure	1410	758	1475
Age du zircon en millions d'années	220	200	206

La moyenne des trois mesures donne un âge de 209 millions d'années, qui place bien ce granite dans le Carbonifère supérieur de l'échelle des temps géologiques d'A. Holmes.

GÉOLOGIE. — *L'anticlinal de Saint-Front (Lot-et-Garonne)*. Note (*) de MM. **Robert Prud'Homme** et **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'accident anticlinal de Saint-Front se situe à environ 130 km à vol d'oiseau à l'Est de Bordeaux. Il apparaît dans la vallée d'une petite rivière, la Lémance, qui va rejoindre le Lot à quelques kilomètres en aval de l'agglomération de Fumel. Étalé sur une distance d'environ 7 km ce pli affecte l'allure d'une boutonnière orientée grossièrement Nord-Est-Sud-Ouest. Le cœur est occupé par des calcaires marneux représentant le Kimméridgien, auréolés de calcaires plus ou moins cristallins d'âge Turonien et Coniacien-Santonien (1).

Ces terrains ont été l'objet de poussées tectoniques puissantes qui ne se sont pas toujours produites dans le même sens. Il a été en effet possible de séparer, dans l'accident de Saint-Front, deux directions essentielles

(5) *Trans. Geol. Soc. Glasgow*, 21, 1945-1946, p. 117-152.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) Consulter la feuille n° 193 de Villeréal au 1/80 000e du Service de la Carte géologique de France.

de plissement, l'une Sud-Ouest-Nord-Est, l'autre Sud-Est-Nord-Ouest qui ont perturbé plus ou moins fortement les étages précédemment nommés.

Ces deux directions sont soulignées sur le terrain par l'existence d'ondulations secondaires, de failles et de discordances. Ces déformations ont d'ailleurs une distribution et une importance en relation directe avec le degré de plasticité des dépôts qu'elles affectent. Le Jurassique supérieur s'est facilement modelé en plis souples sous l'action des forces tectoniques; le Crétacé supérieur, moins plastique, présente une architecture cassante avec des failles et des plis brusquement réalisés témoignant des actions perturbatrices.

Un des accidents les plus représentatifs des différentes poussées ayant agi sur l'anticlinal de Saint-Front se situe au Nord de ce pli au lieu-dit « le Bouy », au croisement du chemin de Lapèze et de la route allant de Sauveterre-la-Lémance à Belvès, non loin d'une usine de chaux hydraulique. A cet endroit, où la voie ferrée reliant Agen à Périgueux est très resserrée entre deux versants rocheux, l'examen des affleurements révèle la présence d'un décrochement mettant en contact Turonien supérieur et Coniacien inférieur, avec un rejet d'une quinzaine de mètres. Le trajet suivi par cet accident est particulièrement significatif; il emprunte en premier lieu le ravin orienté Nord-Ouest-Sud-Est qui descend du village de Lapèze jusqu'à la vallée de la Lémance, où il s'infléchit à angle droit vers le Sud pour se poursuivre dans le thalweg avec l'orientation nouvelle Nord-Est-Sud-Ouest.

Ce décrochement semble dû à la trop grande rigidité des calcaires coniaciens qui ont cassé sous des actions tectoniques brusques. Il met en relief d'une façon remarquable la dualité d'impulsions orogéniques qu'a subie la région intéressée.

L'anticlinal de Saint-Front paraît ainsi se situer à une croisée de directions tectoniques et son aspect actuel résulte en quelque sorte de l'existence au point de jonction d'une somme de forces ayant joué dans le même sens et provoqué la surrection de ce dôme.

Les deux orientations Nord-Ouest-Sud-Est et Nord-Est-Sud-Ouest correspondent aux plissements anciens, probablement d'âge hercynien, ayant déterminé une zone de faible résistance qui, au moment de la formation de la chaîne des Pyrénées a subi, comme le reste du pays aquitain, de nouvelles poussées tectoniques. Ces dernières se sont manifestées à deux époques différentes : pendant le Crétacé moyen et postérieurement au Crétacé supérieur. Elles n'ont eu pour effet que de rajeunir l'anticlinal de Saint-Front dont la force d'inertie était moindre de celle des pays environnants, en effectuant un nouveau modelage des différents plis dont l'orientation primitive essentielle a été préservée.

GÉOLOGIE. — *Sur une nouvelle faune d'Ammonites du Coniacien de l'Est-Constantinois (Algérie).* Note de MM. **Louis David** et **Jacques Sornay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description sommaire de la série coniacienne de la vallée de l'oued el Maarfia (monts de la Haute Medjerda) et d'une faune d'Ammonites pyriteuses de ce niveau.

Le Crétacé supérieur de l'Algérie Nord-orientale fut longtemps considéré comme dépourvu de Céphalopodes et fort peu fossilifère. A la suite des recherches poursuivies par l'un de nous dans les Monts de la Haute Medjerda, les faunes recueillies ont conduit à l'établissement d'une stratigraphie détaillée dont les principaux résultats ont déjà été exposés dans une courte note antérieure (1). Les faunes coniaciennes sont parmi les plus riches et les plus intéressantes; c'est l'une d'entre elles qui sera décrite ici.

La vallée de l'oued el Maarfia, au Sud-Est du village de Gambetta, coupe la barre calcaire turonienne de Sidi Mohammed Sassi et une belle série emschérienne qui s'étale vers le Sud. Les assises ont une direction N 73° E et un pendage moyen de 37 à 40° vers le Sud-Est. Il s'agit de marnes gris sombre, bleutées en surface. Quelques niveaux plus calcaires, blanchâtres, s'individualisent de mieux en mieux lorsqu'on gagne vers le haut de la série. Les filons de calcite de type « beef » abondent çà et là. A 200 m au-dessus des calcaires turoniens (2) a été récoltée une faune d'Ammonites pyriteuses permettant de préciser l'âge coniacien de ces formations qui se placent d'ailleurs au-dessous des bancs à *Plesiaster peini* Coq. et à Texanitidés du Santonien.

Cette faune est intéressante par son mode de fossilisation, car les Ammonites pyriteuses coniaciennes sont peu connues et ont rarement été décrites. En outre, elle nous permet d'étendre à l'Algérie l'aire de répartition du genre *Jouaniceras* Basse 1939 et de signaler diverses espèces nouvelles qui seront décrites en détail ultérieurement. La faune comprend les formes suivantes :

Bostrychoceras sp. gr. *punicum* Perv.;

Jouaniceras numidicum nov. sp., différant de la seule espèce connue, *J. siccardi* (Gross.) par des côtes beaucoup plus serrées et de forts étranglements sur les tours plans;

Baculites sp.;

Glyptoxoceras (?) sp.;

(1) *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, (6), 3, n° 8, 27 avril 1953, p. 128-130.

(2) Coordonnée Lambert Nord-Algérie : $x = 986,9$ km; $y = 324,45$ km.

Placenticeras sp. gr. *placenta* Dekay;
Tissotia sp. nov. gr. *tunisiensis* (Hyatt);
Gauthiericeras sp. nov. gr. *roquei* Péron;
Gauthiericeras sp. nov.

Cette faune, très particulière, est difficile à utiliser pour les corrélations stratigraphiques, du fait que la plupart des formes pyriteuses qui la composent ne peuvent être rapprochées qu'avec peine des formes calcaires décrites en Afrique du Nord. Néanmoins, il nous semble que la présence d'une forme certainement proche de *T. tunisiensis* (Hyatt) est suffisante pour affirmer qu'il s'agit de Coniacien, peut-être assez élevé.

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur le Quaternaire marin de Monastir (Tunisie orientale).* Note de MM. **Gilbert Castany, Ernest Gobert** et **Louis Harson**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Quaternaire marin de Monastir montre deux horizons : une dune ancienne et la plage à Strombes. Celle-ci remanie la dune ancienne et constitue un horizon unique, encadré d'une transgression et d'une régression, caractérisé par sa faune chaude à Strombes. Elle est affectée de déformations récentes, seules causes des différences d'altitudes observées.

L'étude du Quaternaire marin de la région de Monastir, reprise sur des bases nouvelles à la suite d'observations de M. Gigout et de travaux de forages, puits et tranchées, met en évidence *deux horizons bien caractérisés et indépendants :* une dune ancienne et la plage à Strombes et éléments remaniés. Le plus ancien, la dune fossile, localisée dans le secteur Sud de Krnis-Ksiba el Medioni, d'une puissance supérieure à 10 m, a livré une faune pauvre et banale, sans espèces caractéristiques. Le sommet est fortement encroûté. Cette formation est le dernier témoin d'un niveau quaternaire ancien, en grande partie érodé, qui plus au Sud, à Mahdia, est associé à des calcaires gréseux oolithiques.

L'*horizon à Strombes* est un sable calcaire, grossier ou plus rarement un poudingue. Cette assise, épaisse de 0,40 à 2 m, est localement recouverte d'une mince pellicule de croûte. Elle remanie la dune ancienne dont les blocs ou galets se rencontrent dans presque tous les gisements et de rares calcaires gréseux oolithiques identiques à ceux de Mahdia. Les galets de croûte zonaire du Pléistocène ancien sont fréquents. La faune abondante, très riche en espèces (224) et en individus, caractérise l'association de la faune chaude à *Strombus bubonius* Lmk. Reposant sur la dune ancienne érodée, accompagnée d'une morphologie côtière très nette, avec une falaise-morte de 1 à 2 m sur plusieurs kilomètres, l'horizon à Strombes correspond à un *cycle sédimentaire indépendant et unique* encadré d'une

transgression et d'une régression. Il marque au Sud la ligne de rivage de 8-10 m.

Les faciès de la plage à Strombes. — Nous pouvons distinguer, d'Ouest en Est, cinq zones de faciès, subméridiennes. Le *faciès littoral*, avec dépôts conglomératiques à galets roulés et blocs anguleux de croûte zonaire, de grès miocènes, de dune et de panchina quaternaires anciennes, souvent perforés de Lithodomes, se développe, d'une part au Nord-Ouest, de Djama Kortil à Chekanes, et au Sud d'autre part en contre-bas de la dune ancienne de Krnis. La faune montre des coquilles brisées et roulées avec association du Strombe et d'*Arca plicata* Chemn. Ces sédiments marquent le voisinage de la côte. Au Sud, où ils accompagnent la falaise-morte, ils témoignent du maximum d'extension de la mer sur le continent. Vers l'Est, le *faciès de petits fonds sableux ou vaseux* traduit une sédimentation en eaux calmes, sous une dizaine de mètres, de sables calcaires très fossilifères à Strombes et *Arca plicata* Chemn. Les Bivalves littoraux abondent avec leurs valves en connexion. Les tests sont bien conservés, jamais roulés. Les galets de croûte et les blocs et galets de dune ancienne sont fréquents. Puis une large zone, de Monastir à la côte orientale, est marquée par l'*abondance des nodules à Mélobésiées*, roulées, passant localement à des massifs construits. *Arca plicata* Chemn. et son compagnon le Strombe y abondent. Immédiatement au Sud de la ville et à l'Ouest de Chkol, des sables calcaires fins, meubles, très fossilifères, déposés sous une vingtaine de mètres, dans des fonds calmes, caractérisent un *faciès d'herbiers*. Les coquilles sont d'une grande fraîcheur. *Arca plicata* Chemn. et le Strombe manquent. Les Pélycipodes abondent avec leurs valves couplées ainsi que les Ombrellidés, hôtes habituels des prairies sous-marines accompagnés de Foraminifères fixés. A l'extrémité orientale de la presqu'île, sur la mollasse pliocène, un *faciès de fonds rocheux et à graviers*, sans Strombes, mais riche en *Tritonidea viverrata* Kiener, Spondyles, *Astralium rugosum* Lmk., et surtout avec *Danilia tinei* Calcara et *Arca pulchella* Reeve, caractérise des profondeurs de plus de 20 m.

Les déformations de la plage à Strombes. — L'étude des faciès nous permet de reconstituer la topographie sous-marine de la mer à Strombes, sur le plateau de Monastir. Les fonds augmentent d'Ouest en Est, avec un maximum d'une vingtaine de mètres au Nord-Est. Au Sud, la mer venait battre la dune ancienne de Krnis, où nous pouvons avec certitude, par la falaise-morte, déterminer le rivage. Au Nord-Est, le faciès littoral indique la proximité de la côte. Depuis le dépôt de l'horizon à Strombes la mer a subi des oscillations relatives de niveau dont la résultante actuelle est déterminée par l'altitude, à une dizaine de mètres, de la falaise-morte et de ses poudingues. En l'absence de déformations la couche déposée devrait être soulevée de 10 m et présenter une surface sensiblement plane,

inclinée d'Ouest en Est, de la cote + 10 à — 10. Or il n'en est rien et celle-ci offre des variations d'altitude importantes. Sur la falaise occidentale, dominant la sebkra de Monastir, l'horizon quaternaire dessine une grande voûte portant, à Djama Kortil, les dépôts littoraux de 8-10 à 32 m ([1]). De ce point il s'incline vers le Nord, le Nord-Est et l'Est. Au Nord, il s'abaisse tout en présentant le même faciès, jusqu'à la route de Sousse à la cote 27 et, sur 1500 m, atteint le niveau de la mer à Chekanes. Vers le Sud il se maintient à la cote 22 jusqu'au ravin transversal de l'oued Tefla [points 24 et 13 de De Lamothe ([2])]. A 100 m au Sud, il s'affaisse à la cote 11. De Lamothe, qui avait noté cette particularité, y voyait la preuve de l'existence de deux plages d'âges différents, l'une au Nord à 20 m, l'autre en contre-bas au Sud à 10-15 m. C'est de cette interprétation qu'est né le Monastirien de Ch. Dépéret ([3]). Il s'agit en réalité d'un seul et même horizon dont le secteur Sud est affaissé à la faveur d'une faille transversale affectant le Miocène et le Quaternaire, d'un rejet de 11 m. De chaque côté du ravin, les dépôts présentent le même faciès de petits fonds sableux sous une dizaine de mètres et une faune identique avec, en particulier, *Tugonia anatina* Gml. localisée, à Monastir dans cette zone. Il s'abaisse ensuite de 11 à 4 m, puis atteint la falaise-morte de Krnis à 8-10 m. L'axe de cette voûte passe, sur le rivage septentrional, au cap de la cote 19. Sur le promontoire Est, les sédiments de fonds rocheux, originellement sous plus de 20 m, sont portés à des altitudes de 4-8 m. Ces observations montrent, en comparant la profondeur initiale des sédiments à leur altitude actuelle, qu'il ne peut s'agir de pente de plage ou de dénivellations sous-marines. Ce sont de véritables déformations. Si, partant de la profondeur d'origine, et tenant compte du soulèvement général d'une dizaine de mètres, nous calculons le déplacement vertical en chaque point nous obtenons une carte structurale de l'horizon à Strombes. Celle-ci montre un vaste bombement subméridien qui culmine à Djama Kortil, séparé d'une seconde ondulation au Nord-Est, par une dépression centrale. La faille de l'oued Tefla apparaît nettement. Ces études montrent que *la plage à Strombes du plateau de Monastir constitue un horizon unique, nettement déterminé, affecté de déformations récentes*, seules causes des différences d'altitudes observées. Ces conclusions confirment, en les précisant, celles de nos prédécesseurs ([4]).

([1]) Les cotes indiquées sont celles de la base de la couche.

([2]) *Bull. Soc. géol. France*, (4), 5, 1905, p. 536-559.

([3]) *Comptes rendus*, 166, 1918, p. 480-486.

([4]) M. Arnould, *Comptes rendus som. Soc. Géol. Fr.*, 1949, p. 201; R. Laffitte et E. Dumon, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 138; W. van Leckwijck, vol. jubilaire van Straelen, *Inst. Royal Sc. Nat. Belgique*, 1, 1954, p. 459; R. Furon, *Bull. Mus. nat. Hist. Nat.*, 1955, n° 3, p. 262.

Ces constatations posent un problème de terminologie. Issel avait proposé le terme de Tyrrhénien pour désigner les plages à Strombes de la Méditerranée. A la suite des conclusions de De Lamothe, Ch. Dépéret et ses élèves ont distingué, à Monastir même, deux horizons à Strombes : le Tyrrhénien et le Monastirien ([5]). L'horizon unique, que nous venons de décrire, appartient au Tyrrhénien. Nous pensons que conserver le terme de Monastirien, comme équivalent du Tyrrhénien d'Issel, créerait une confusion inutile et qu'il doit être abandonné.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Variations du débit solide en suspension pendant les crues de la Loire.* Note de M. **Léopold Berthois**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le débit solide en suspension dans le fleuve est lié, non seulement au volume du débit liquide, mais encore à ses fluctuations. Relations de ce débit solide avec l'érosion du bassin versant.

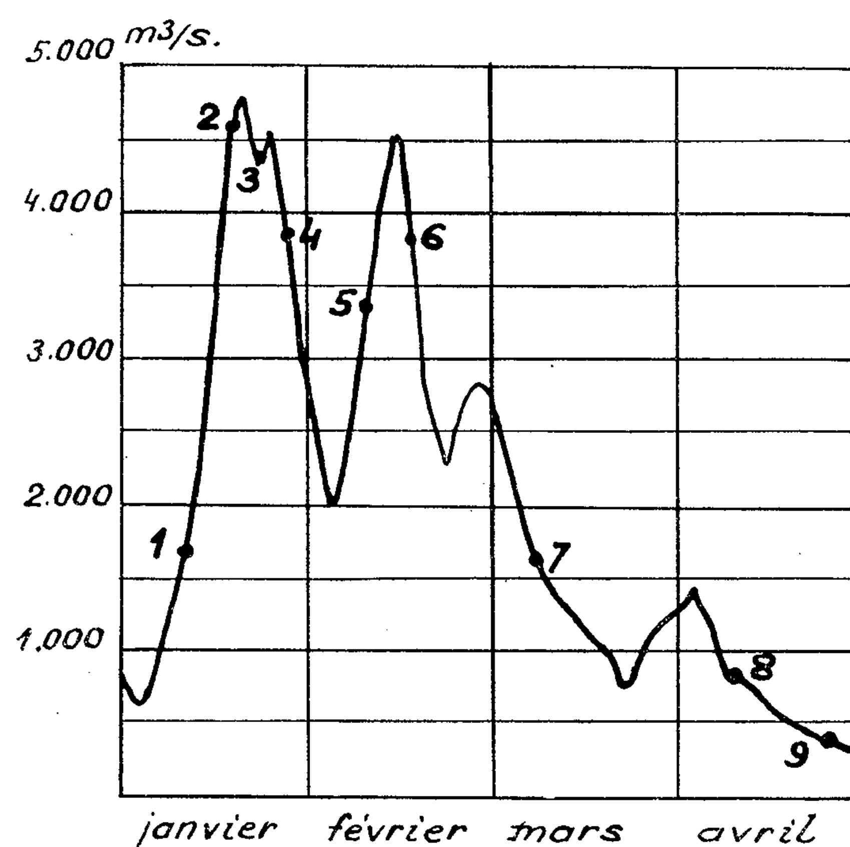
Des mesures du débit solide en suspension ont été faites à Mauves (15 km en amont de Nantes) pendant les crues du début de l'année 1955. Elles ont donné les résultats suivants :

Numéro du graphique.	Date.	Débit (m³/s).	Profondeur.	Débit solide en suspension (g/l). Matériaux fins (< 60 μ).	Matériaux grossiers (2 mm à 60 μ).	Total.
1	12 janv.	1 550	Surf.	0,068	–	0,068
			Fond	0,064	0,040	0,104
2	19 »	4 625	Surf.	0,067	–	0,067
			Fond	0,067	0,090	0,157
3	24 »	4 530	Surf.	0,027	–	0,027
			Fond	0,051	0,080	0,131
4	27 »	3 940	Surf.	0,050	–	0,050
			Fond	0,041	0,071	0,112
5	8 fév.	2 670	Surf.	0,047	–	0,047
			Fond	0,041	0,036	0,077
6	15 »	3 960	Surf.	0,033	–	0,033
			Fond	0,037	0,034	0,071
7	8 mars	1 700	Surf.	0,014	0,013	0,027
			Fond	0,027	0,012	0,039
8	7 avril	1 000	Surf.	0,018	–	0,018
			Fond	0,020	0,007	0,027
9	26 »	440	Surf.	0,008	–	0,008
			Fond	0,014	–	0,014

([5]) G. Denizot, *Bull. Soc. géol. France*, (5), 5, 1935, p. 559.

La comparaison de la courbe du débit liquide et des résultats du tableau précédent permet les conclusions suivantes :

1° Le débit solide en suspension n'est pas seulement fonction du débit liquide, mais aussi du stade d'évolution du fleuve, suivant qu'il est en crue ou en décrue. Comparer les nos 2 (crue) et 3 (décrue) dont les débits sont presque identiques. Comparer également les nos 5 (crue) et 6 (décrue), ainsi que le n° 1 (crue) et le n° 7 (décrue);



Courbe du débit liquide (1955).
(Les numéros correspondent aux indications du tableau précédent.)

2° Lorsqu'il se produit deux crues successives, le débit solide en suspension pendant la deuxième crue est inférieur aux valeurs atteintes pendant la première crue. Comparer les nos 1 et 2 (1re crue) au n° 5 (2e crue);

3° La même règle s'applique aux décrues successives. Pour des débits liquides semblables, les teneurs en suspension pendant la deuxième décrue sont inférieures à celles de la première décrue. Comparer les nos 4 (1re décrue) au n° 6 (2e décrue).

Ces résultats mettent en évidence les fluctuations de l'érosion du sol.

Il existe, dans un bassin versant, des sédiments qui peuvent être facilement érodés et qui sont entraînés par le ruissellement dès la première crue. Pendant la décrue suivante, qui correspond à un arrêt des chûtes de pluie ou, tout au moins, à leur ralentissement, l'érosion est moins intense.

Au cours d'une deuxième crue, les particules les plus aisément mobilisables ayant déjà été enlevées, l'apport au fleuve est moins intense.

Il va sans dire que, dans un bassin aussi étendu que celui de la Loire, ces règles ne sauraient être absolues que pour une pluviosité atteignant l'ensemble du bassin et non pour une pluviosité répartie sur différents secteurs, à des périodes distinctes.

GÉOGRAPHIE. — *Remarques sur les formes côtières entre Mersin et Tasucu (Turquie).* Note de Mme **Germaine Chaput**, MM. **Ahmet Ardel** et **Hamit Inandik**, présentée par M. Charles Jacob.

En allant d'Adana, le long de la route asphaltée, en direction de Mersin, on quitte lentement et progressivement la région deltaïque du Seyhan pour passer à celle de plaine côtière qui se développe au Sud-Ouest.

Vers Mersin, les collines formées de terrains miocènes (contreforts du Taurus) se rapprochent graduellement de la côte; la plaine côtière s'amincit et s'allonge jusqu'à Lamas, où les assises de calcaires miocènes arrivent à la mer. De Lamas à Narlikuyu, le terrain est partout formé de calcaires miocènes recouverts par des garrigues; la côte y présente un caractère tout à fait particulier avec de petites baies de dimensions différentes, séparées les unes des autres par des promontoires courts et arrondis. Elles sont toutes aptes à servir d'abris aux bateaux, même de tonnage moyen. La profondeur, près de la côte, peut atteindre normalement de 7 à 8 m. La nature des bords dépend de la valeur du relief; certains sont très abrupts, d'autres émoussés. Les baies diffèrent en outre d'après les phases de leur évolution. Certaines se sont comblées et ont donné naissance à de petites plaines côtières où l'Homme a mis le sol en valeur, le transformant en vergers d'agrumes et de bananiers. D'autres sont de dimensions réduites et se terminent vers le continent par de petites plages. Enfin, beaucoup d'entre elles s'avancent profondément dans l'intérieur des terres. Ce modelé semble être celui d'un type de calanques comme on en rencontre en Provence.

Dans toutes ces baies, nous avons constaté un sapement latéral des vagues amenant une érosion pénétrant vers l'intérieur jusqu'à 1 m au moins le long de la côte et produisant une échancrure de 1 à 1,50 m ou même davantage. Devant cette échancrure, il n'y a ni plate-forme d'abrasion, ni plate-forme d'accumulation. Ceci peut s'expliquer soit par la nature du terrain, soit par la forme de la stratification où, dans cette région, les couches de calcaires miocènes, qui présentent des plaquettes, sont presque horizontales. Cependant on remarque parfois un plongement de 4 à 5° vers le large. L'accumulation n'a pris place qu'au fond des baies où de petits ruisseaux se jettent dans la mer. Quand on étudie de près ces dépôts, on constate que, quelquefois, ils présentent des terres rougeâtres contenant des cailloux à peine roulés, parfois des sables fins grisâtres qui peuvent donner naissance à des dunes.

Ces baies ont servi tout au long de l'Histoire, depuis l'antiquité jusqu'à nos jours, de lieu de refuge pour les bateaux. Vers la localité de Lamas, surtout aux environs de Kizadasi, on voit partout des témoins qui dénotent

la civilisation brillante d'autrefois : les ruines du port ancien de Korikos en sont un exemple.

Aux environs de Silifke, la plaine côtière réapparaît et se soude latéralement au delta du Göksu, plus petit que celui du Seyhan; mais vers Tasucu la côte à calanques recommence avec ses caractères très particuliers.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur le volcanisme du Djebel Zaouiyé (Syrie).* Note de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Charles Jacob.

Le Dj. Zaouiyé est un plateau calcaire dissymétrique qui borde la partie septentrionale de la dépression du Rhâb. Il fait plus ou moins pendant à l'Est de celle-ci au Dj. Ansarieh qui la longe du côté Ouest.

Des nappes basaltiques y étaient connues depuis longtemps. Un lever de reconnaissance en avait déjà été fait par H. Vautrin (1), mais n'a été publié jusqu'ici qu'à très petite échelle (1/500 000e). Ces nappes étaient attribuées au Pliocène (2).

L'existence d'une bonne carte topographique au 1/50 000e permettait à l'heure actuelle de reprendre le lever d'une manière plus précise et de décrire ce volcanisme.

1° *Les appareils volcaniques.* — Personne, semble-t-il, n'a encore signalé la présence de volcans dans le Dj. Zaouiyé. Ils y existent cependant au nombre d'une quinzaine. Ce sont, du Nord au Sud, les buttes de : Nebi Ayoub (sommet du Dj. Zaouiyé, 939 m), Ech Cheikh Toumane, Tell Bédrane, Tell et Tine (?), Tell el Qadi, la cote 847, la cote 838, Tell Sahrij (?), Tell Kafer Njouz, Tell Messaya, la cote 802 (près du village de Kafer Aouaid), Tell Qleïli, la colline située à l'Est du village de Flaïfel, celle sise à l'Ouest du hameau de Kafer Mouss, Ech Cheikh Ali.

Ces volcans sont de petites dimensions, ce qui leur a fait donner le nom de tells par les habitants. Leur diamètre à la base est de l'ordre de 400 à 700 m, leur hauteur varie de 20 à 70 m. Certains se présentent comme de simples boursouflures et sont sujets à contestation, d'autres comme des collines arrondies qui dominent nettement les coulées environnantes; d'autres enfin (Nebi Ayoub, Ech Cheikh Toumane, Ech Cheikh Ali) ont des profils tronconiques classiques et montrent à leur sommet des cratères en forme de large cupule peu profonde et ouverte du côté où s'est produite la coulée.

---

(1) L. Dubertret, *Géologie des roches vertes du Nord-Ouest de la Syrie et du Hatay* (Turquie) (*Thèse*, Paris, 1953, p. 7).

(2) L. Dubertret, Ouvr. cité, *Carte géologique du Nord-Ouest de la Syrie et du Hatay*, Éch. : 1/500 000e. *Voir* aussi du même auteur : *Carte géologique de la Syrie et du Liban* au millionième (2e éd.), Beyrouth, 1941-1943.

En général, tous ces appareils sont bien conservés. Seul, celui de Tell Bedrane, paraît ne plus correspondre qu'à l'affleurement du culot qui emplissait l'ancienne cheminée; l'ensemble de l'appareil a disparu; l'importance de la coulée de lave qui en est sortie donne à penser que celui-ci était le plus grand des appareils volcaniques du Dj. Zaouiyé.

2° *Les coulées.* — Elles sont de faible dimension. Leur longueur ne dépasse pas en général quelques kilomètres. Les deux plus importantes sont : la coulée qui a dévalé l'escarpement occidental du Dj. Zaouiyé jusqu'à la dépression du Râhb (c'est la seule à s'être alimentée à plusieurs appareils) et la coulée qui, originaire de Tell Bedrane, avance en direction du Sud-Sud-Est; la longueur de celle-ci atteint 14 km (18 km au moins primitivement car on en retrouve des restes près du village de Kafer Sejné). Toutes ces coulées sont très peu épaisses. Elles semblent s'être produites en une seule fois, car l'on n'observe nulle part de superposition de nappes issues d'une même origine.

Ces coulées ont toutes utilisé les points bas du relief (poljé, vallées ou dépressions), rejetant les oueds sur leur bordure où beaucoup de ceux-ci sont encore installés. A l'exception de la coulée de Tell Bedrane qui a été séparée en deux tronçons par l'ouadi Chouaa, l'érosion ne les a encore guère attaquées. Aucune faille n'est observable dans ces coulées.

3° *Localisation du volcanisme.* — Les appareils sont relativement bien groupés dans une bande de 18 km de long sur quelques kilomètres de large. Cette bande correspond à la partie la plus haute du Dj. Zaouiyé, de telle sorte que les coulées ont divergé dans presque toutes les directions. Elle est orientée parallèlement à l'escarpement occidental de la montagne, c'est-à-dire du Nord-Nord-Est au Sud-Sud-Ouest. Il est à remarquer que les phénomènes volcaniques ne sont ici en relation directe avec aucune faille.

4° *Age.* — La double constatation que les vallées divergent de la partie supérieure du Dj. Zaouiyé et qu'elles ont utilisé les points bas du relief obligent à considérer que la structure et la morphologie actuelles étaient acquises quand elle se sont produites. Le volcanisme du Dj. Zaouiyé ne peut donc être daté du Pliocène puisque la dernière grande période orogénique est post-Plaisancienne. Il doit être rapporté au Quaternaire.

Le fait qu'aucune coulée du Dj. Zaouiyé n'ait subi de déformation tectonique montre même qu'elles sont postérieures au début du Quaternaire où la dernière orogénèse a achevé de s'éteindre ([3]). Peut-être sera-t-il possible de les dater de manière encore plus précise si l'on parvient à fixer

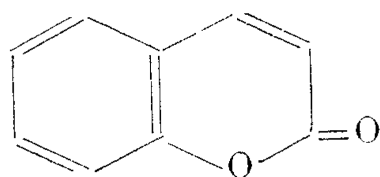
---

([3]) E. DE VAUMAS, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 160; 237, 1953, p. 1266 et 1343; *Le Liban. Étude de géographie physique* (*Thèse*, Paris, 1954); *Les terrasses d'abrasion marine de la côte syrienne* (*Revue de géographie alpine*, 1954).

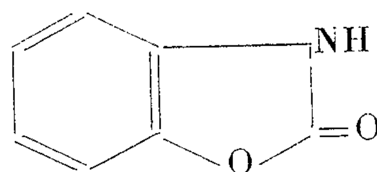
l'âge du glacis rocheux faillé, qui court le long du Rhâb et qu'une des nappes du Dj. Zaouiyé a recouvert sans être affectée elle-même par les derniers rejeux de cette faille.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Benzoxazolone et dormance des semences.* Note de MM. **Maurice Hocquette**, **Charles Lespagnol** et Mlle **Paulette Navrez**, présentée par M. Roger Heim.

L'analogie de structure chimique que l'on peut mettre en évidence [1] entre la coumarine et la benzoxazolone [2] qui sont des molécules isostères (—CH=CH est remplacé par —NH—) permettait d'envisager une similitude d'action en biologie.



Coumarine.



Benzoxazolone.

Cette hypothèse a déjà été confirmée en ce qui concerne diverses propriétés pharmacologiques [odeur, propriétés neurosédatives, hypothermisantes [3], inhibition de développement du colibacille [4]] qui se sont révélées communes à la coumarine et à la benzoxazolone ainsi qu'à certains de leurs dérivés immédiats.

L'action de la benzoxazolone a été étudiée comparativement à celle de la coumarine sur les semences d'*Anthoxanthum odoratum*, *Hordeum vulgare*, *Triticum sativum*, *Beta vulgaris*, *Trigonella-Fœnum-græcum*, *Medicago sativa*, *Melilotus albus*, *M. officinalis*, *Trifolium pratense*, *Pisum sativum*, *Nicotiana Tabacum*, *Cichorium Intybus*.

Avant la mise en germination les semences ont été trempées dans les solutions aqueuses des composés organiques pendant des périodes de temps différentes, des témoins étant préparés de la même façon dans l'eau distillée.

La benzoxazolone et la coumarine agissent de la même façon.

Elles prolongent la dormance d'*Hordeum*, *Triticum*, *Beta*, *Trigonella*, *Medicago*, *Melilotus albus*, *Trifolium*, *Pisum* et *Cichorium*. Elles retardent

(1) A. Lespagnol, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 595; Ch. Lespagnol, *Bull. Soc. Pharm. Lille*, 1955, p. 71.

(2) C. Lespagnol, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1164 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 293.

(3) J. Mercier, M.-R. Sestier et Ch. Lespagnol, *Ann. Pharm. Fr.*, 11, 1953, p. 169.

(4) A. Lespagnol, M. Vincent et Ch. Lespagnol, *Bull. Soc. Pharm. Lille*, 1953, p. 35.

la germination pour toutes ces plantes notamment le *Nicotiana* et l'étalent sur un plus grand laps de temps : un même pourcentage de germination est obtenu, par exemple, par *Cichorium* en 4 ou 5 jours normalement et en 18 jours avec la coumarine et la benzoxazolone. Cette prolongation de la dormance caractérise certaines semences d'un lot déterminé; elle est surtout sensible pour *Triticum*, *Beta*, *Trigonella*, *Melilotus albus*, *Trifolium*, *Pisum*, *Cichorium*. Les deux phénomènes, retard à la germination et étalement s'observent pour *Triticum* et *Pisum*.

Elles hâtent la levée de la dormance pour *Anthoxanthum odoratum* et *Melilotus officinalis*.

L'influence inhibitrice ou stimulante de la benzoxazolone et de la coumarine est plus ou moins marquée. L'inhibition est plus accentuée avec la benzoxazolone pour *Triticum*, *Trifolium*, *Melilotus albus*, *Nicotiana* qu'avec la coumarine à laquelle en revanche se montrent plus sensibles *Beta*, *Trigonella*, *Medicago* et *Cichorium*; *Hordeum* et *Pisum* offrent le même comportement, dormance prolongée, avec les deux substances. La stimulation est plus accentuée par la coumarine sur *Anthoxanthum* et par la benzoxazolone sur *Melilotus officinalis*.

Dans les cas d'inhibition, une action rapide — corrélativement à dose faible — est plus efficace pour *Beta* et *Pisum* qu'un contact, relativement long avec les solutions, par lequel la dormance est prolongée proportionnellement à la durée d'immersion pour *Hordeum*, *Triticum*, *Nicotiana*.

De ces expériences il résulte que suivant la plante considérée, la coumarine et la benzoxazolone sont sur la germination d'autant plus inhibitrices ou qu'elles agissent à faible dose (*Beta*, *Pisum*), ou que leur concentration augmente (*Hordeum*, *Triticum*, *Nicotiana*), enfin elles sont stimulantes proportionnellement à la richesse de leurs solutions (*Anthoxanthum odoratum*, *Melilotus officinalis*). Leur action est toujours parallèle.

Deux hypothèses principales ont été proposées pour expliquer qu'une même substance soit à la fois, suivant les conditions physiologiques, inhibitrice et stimulante : *a*. elle se comporte comme une hormone ou un toxique qui inhibe à forte concentration et stimule à faible dose; *b*. elle est le siège au cours de la germination d'une légère modification chimique qui transforme l'inhibiteur en stimulant. Si l'on admet les mêmes processus lors de la germination de toutes les semences examinées, la première hypothèse ne peut être envisagée car des doses faibles sont plus efficacement inhibitrices pour *Beta* et *Pisum* que les doses élevées et c'est l'inverse qui se produit pour *Anthoxanthum* et *Melilotus officinalis* où la stimulation est renforcée par l'augmentation de teneur en coumarine et benzoxazolone proportionnellement à la concentration. La seconde hypothèse serait, jusqu'à un certain point, compatible avec nos résultats pour les plantes à coumarine (*Anthoxanthum*, *Melilotus officinalis*). D'ailleurs les plantes

à coumarine pourraient être mieux adaptées que les autres à faire participer au métabolisme cette substance (ou la benzoxazolone) qu'on apporte aux semences au moment de la germination.

La parenté structurale entre la coumarine et la benzoxazolone fait envisager un éventuel effet analogue, peut-être lié à des phénomènes de compétition, de ces deux corps sur des processus enzymatiques. C'est dans cette voie que nous dirigeons actuellement nos recherches.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les propriétés décarboxylantes des organes en croissance. Coléoptiles.* Note de M[lle] **Marie Goas**, présentée par M. Raoul Combes.

Comme dans la racine de *Vicia Faba* L., l'activité décarboxylante, vis-à-vis de l'acide mésoxalique, est plus particulièrement localisée dans les tissus méristématiques. L'apex du coléoptile possède des propriétés décarboxylantes plus marquées que la région basale constituée par des cellules en voie d'élongation.

L'étude du comportement des racines de *Vicia Faba* L., vis-à-vis de l'acide mésoxalique [1], nous a permis d'établir que l'activité décarboxylante, due aux composés thiols, présentait un maximum dans la région méristématique, une valeur importante dans la zone d'élongation et un minimum dans la région où les cellules ont atteint leur taille définitive. Comme les racines, les coléoptiles représentent un matériel classique pour l'étude des phénomènes de croissance; aussi, nous a-t-il paru intéressant d'examiner les variations des propriétés décarboxylantes de ces organes durant leur développement.

Les semences d'une lignée pure d'avoine, *Avoine grise de Rennes*, mises à germer, nous ont fourni les coléoptiles dont les valeurs mésoxaliques sont réunies dans le tableau suivant :

Stades de récoltes.....	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Longueur des coléoptiles (mm).........	1,5 à 2	4 à 5	10	14 à 16	25	Coléoptile percé par la plumule
Valeur mésoxalique...	17,6	13,6	9,4	8,0	6,3	4,8

La valeur mésoxalique diminue au fur et à mesure que les coléoptiles grandissent.

L'examen microscopique de coupes longitudinales colorées par le carmin acétique montre que, dans les coléoptiles des stades I et II, les divisions se font d'une façon équivalente tout le long de l'organe, exceptions faites pour les cellules du sommet qui ne se divisent pas et pour les cellules de

[1] *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1663.

l'épiderme externe qui s'allongent. A partir du stade III, on ne note plus de division, le coléoptile grandit uniquement par élongation cellulaire. En tenant compte de ces observations microscopiques, nous aboutissons à des constatations semblables à celles faites pour les racines de *Vicia Faba* L. : Aux stades méristématiques (I et II), les coléoptiles présentent la valeur mésoxalique la plus élevée; aux stades d'active élongation cellulaire (III et IV), ils possèdent encore des propriétés décarboxylantes notables.

Les données biochimiques que nous obtenons sont à rapprocher des résultats de G. S. Avery et F. Engel ([2]) sur la teneur en azote total des coléoptiles d'avoine. Ces auteurs notent deux phases dans la croissance, une première phase de multiplication cellulaire qui dure jusqu'à ce que le coléoptile ait atteint 8 mm, et une seconde phase d'élongation cellulaire; la plus grande augmentation en azote total a lieu durant la phase de division cellulaire.

La détermination de la valeur mésoxalique des coléoptiles de l'avoine *Furie* des Établissements Vilmorin nous a donné des résultats semblables.

Longueur des coléoptiles (mm)....	4	25	Coléoptile percé par la plumule
Valeur mésoxalique..............	16,5	6,6	4,0

Les deux variétés d'avoine étudiées accusent donc des propriétés décarboxylantes sensiblement identiques pour des coléoptiles de longueur donnée.

Dans les coléoptiles, dès que les cellules s'allongent activement, on distingue cytologiquement deux régions très nettes : la région apicale formée de cellules isodiamétriques et, au-dessous du pore, la région basale formée d'éléments beaucoup plus allongés. La zone apicale, différente morphologiquement, possède aussi un comportement physiologique particulier. En effet, dans leur étude sur la teneur en azote des coléoptiles d'avoine Avery et Engel ont trouvé que les cellules de l'apex sont plus riches en azote. D'après G. S. Avery et K. Linderstrom-Lang ([3]), ce sont ces cellules qui possèdent aussi la plus grande activité peptidasique. On sait, de plus, que le sommet du coléoptile est le lieu de formation des substances de croissance.

Nous avons voulu voir quel était le comportement de ces deux parties du coléoptile vis-à-vis de l'acide mésoxalique. Pour cette étude nous avons choisi des coléoptiles de 25 mm de long afin d'éliminer toute décarboxylation due à des cellules en division. La valeur mésoxalique de la région

---

([2]) *Amer. J. Bot.*, **41**, 1954, p. 310.
([3]) *Bot. gaz.*, **102**, 1940, p. 50.

apicale est différente de celle de la région basale : de 8,7 pour le sommet elle descend à 4,6 pour la base. La région apicale est donc le siège d'un métabolisme qui requiert des composés thiols car il est établi ([4]) que les propriétés décarboxylantes sont liées à la présence des groupes sulfhydrylés. Il faut noter, cependant, que la valeur mésoxalique de l'apex du coléoptile de 25 mm de long (8,7) n'est sensiblement égale qu'à la moitié de celle du coléoptile au stade I (17,6) : stade méristématique.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Orchidacées. Développement de l'embryon chez le* Limodorum abortivum *Sw.* Note de M[lle] **Yvonne Veyret**, présentée par M. René Souèges.

Le développement embryonnaire du *Limodorum abortivum* Sw. présente des différences essentielles avec ceux du *Vanilla fragrans* Ames et de l'*Orchis longibracteata* Biv. précédemment étudiés. La participation de la cellule basale à l'édification de l'embryon est beaucoup plus importante puisque cette cellule engendre trois étages du corps embryonnaire proprement dit.

Le *Limodorum abortivum* Sw. n'a jusqu'ici été l'objet d'aucune étude embryogénique rigoureuse. Seul, Paul Dumée ([1]) en 1910, signale dans quelques genres, parmi lesquels le *Limodorum abortivum*, la présence d'un suspenseur court et souvent réduit à une cellule. Cette observation est exacte. Mais dans les processus cellulaires qui président à l'édification des parties de l'embryon proprement dit, sont apparus des caractères essentiels qui séparent nettement le *Limodorum abortivum* de toutes les autres Orchidacées examinées jusqu'ici.

Le proembryon bicellulaire de première génération est constitué de deux cellules superposées *ca* et *cb* (*fig.* 1). A la deuxième génération, il se forme une tétrade en T, filamenteuse, de la catégorie A_2, avec ses trois étages *ca*, *m* et *ci* (*fig.* 3). A la troisième génération, *ca* est formé de quatre quadrants juxtaposés, *m* de deux éléments également juxtaposés et *ci* s'est divisée en deux cellules superposées, *n* et *n'* (*fig.* 7). La segmentation des quadrants par des cloisons anticlines à direction généralement horizontale, forme ensuite huit octants répartis en deux étages *l* et *l'* (*fig.* 9 à 13); chacune des cellules de l'étage *m* se divise pour donner quatre cellules circumaxiales (*fig.* 11 à 13); la cellule *n* se segmente suivant une paroi longitudinale (*fig.* 8 à 10, 12 et 13) et la cellule *n'* en deux cellules superposées *o* et *p* (*fig.* 9 à 13). Ainsi se constitue, à la quatrième génération, un proembryon à seize cellules réparties en six étages : *l*, *l'*, *m*, *n*, *o* et *p* (*fig.* 13).

Les divisions ultérieures des octants de l'étage *l* sont variables : elles peuvent être d'abord périclines (*fig.* 29) ou anticlines à direction généralement horizontale (*fig.* 16, 20, 22, 24, 28, 30) ou verticale (*fig.* 18, 22, 28, 30, 31). Dans le premier cas, l'élément externe apparaît représenter le dermatogène. Dans le deuxième cas, comme dans le troisième cas, les premières cloisons périclines isolent le plus souvent les premières cellules du dermatogène (*fig.* 30, 31).

([4]) G. Brunel-Capelle, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1658.

([1]) P. Dumée, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 57, 1910, p. 83-87.

Dans les octants inférieurs *l'*, les premières cloisons sont longitudinales; leur segmentation ultérieure, transversale, régulière et constante dans les cellules périphériques engendrant le dermatogène (*fig.* 14, 17 à 32), ne se produit pas toujours dans les cellules centrales (*fig.* 32).

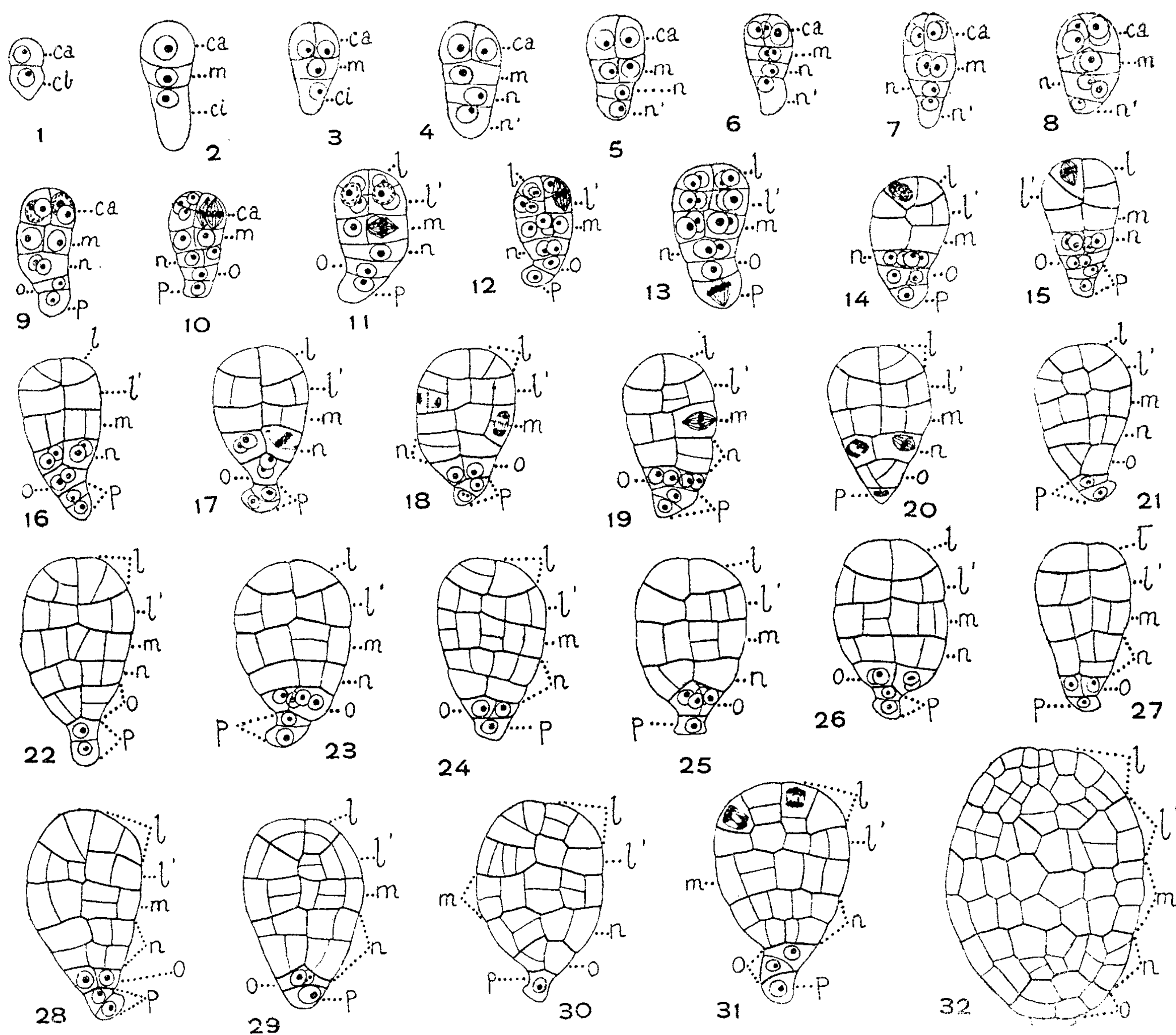


Fig. 1 à 32. — *Limodorum abortivum* Sw. — Les différents stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb* : cellule apicale et cellule basale du prembryon bicellulaire; *m* et *ci* : cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *l* et *l'* : octants supérieurs et octants inférieurs; *n* et *n'* : cellule fille supérieure et cellule fille inférieure de *ci*; *o* et *p* : cellule fille supérieure et cellule fille inférieure de *n'*. G = 110 pour 1 à 31; 95 pour 32.

L'étage *m* se cloisonne longitudinalement et transversalement et forme au maximum deux assises cellulaires (*fig.* 16 à 32).

L'étage *n* forme d'abord quatre cellules circumaxiales (*fig.* 14 à 17), puis les segmentations sont longitudinales (*fig.* 21 à 23, 25, 26, 30), ou transversales (*fig.* 18, 19, 24, 27, 28, 29, 31), Elles dépassent rarement la construction de deux assises cellulaires (*fig.* 24, 28, 29, 31, 32).

La cellule *o* engendre généralement deux (*fig.* 14 à 18, 24, 27, 28, 29), puis quatre cellules circumaxiales (*fig.* 19, 23, 25, 26); des cloisons obliques apparaissent plus tard (*fig.* 20, 21, 30, 32) séparant les deux couches d'un groupe hypophysaire. Quelquefois la cellule *o* forme d'abord deux éléments séparés par une cloison oblique (*fig.* 31); un cloisonnement transversal peut aussi se produire dans l'une de ses cellules-filles (*fig.* 22 à droite).

La cellule *p* peut se segmenter en deux nouvelles cellules superposées (*fig.* 15 à 19, 21 à 23, 25, 28) ; mais dans la graine mûre ces éléments se trouvent résorbés (*fig.* 32).

Comme celui du *Vanilla fragrans* (²), comme celui de l'*Orchis longibracteata* (³), l'embryon du *Limodorum abortivum* reste, dans la graine adulte, rudimentaire, à l'état proembryonnaire, offrant une forme subsphérique, ellipsoïdale. Deux différences essentielles le séparent cependant des deux espèces précédentes ; l'une consiste dans la participation de l'étage *n* à la construction de l'hypocotyle, l'autre, par voie de conséquence, dans l'origine de l'hypophyse aux dépens de *o*.

On ne peut manquer d'être frappé de la grande ressemblance que cet embryon offre avec celui du *Saggitaria sagittæfolia* L (⁴) : même construction de la tétrade, des proembryons octocellulaire et hexadécacellulaire, et, finalement, même disposition des parties dans l'embryon adulte du *Limodorum* et dans les proembryons des figures 32, 33 du *Sagittaria*. Cependant il ne faut pas oublier que l'embryon du *Limodorum* provient directement de l'œuf, tandis que l'embryon proprement dit du *Sagittaria* provient de la cellule apicale, fille de l'oospore ; que celui-ci se range dans la deuxième période du système embryogénique, tandis que l'autre prend place dans la première ; en outre, par sa tétrade en A_2, il fait partie du premier groupe embryogénique, dans un mégarchétype que nous ne pouvons encore déterminer puisque nous ne connaissons pas les destinées exactes des parties *l*, *l'*, *m*, *n* et *o* qui le composent.

En tout cas, cette étude démontre de manière évidente que ce n'est pas seulement sur les caractères du suspenseur, comme on l'a cru jusqu'ici (⁵), mais aussi sur des différences essentielles (⁶) tirées du mode de construction de l'embryon proprement dit, que l'on peut espérer fonder rationnellement une embryologie comparée des Orchidacées.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'activité rotatoire optique du linalol et de l'acétate de linalyle chez la sauge sclarée* (Salvia Sclarea *L.*). Note (*) de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. Marcel Delépine.

Parmi les constituants des extraits (essences concrètes) et des huiles essentielles préparés à partir de la sauge sclarée, le L-linalol et son acétate sont issus de la biosynthèse, tandis que les racémiques (¹) correspondants résultent de la dégradation d'autres substances au cours des distillations. La sauge sclarée se distingue donc de l'oranger bigaradier qui accumule du D.L-linalol et de l'acétate de L-linalyle.

(²) Y. Veyret, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1409.
(³) Y. Veyret, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1828.
(⁴) R. Souèges, *Ann. des Sc. nat. Bot.*, 10ᵉ série, 13, 1931, p. 353-402.
(⁵) D. A. Johansen, *Plant embryology*, Waltham, Mass., 1950, p. 254.
(⁶) R. Souèges, *La différenciation*, 1ᵉʳ fasc., Paris, 1936, p. 16 ; *Embryogénie et classification*, 2ᵉ fasc., (partie générale), Paris, 1939, p. 18.

(*) Séance du 16 janvier 1956.
(¹) L'usage du mot racémique ne préjuge pas l'existence réelle du dit racémique ; il peut s'agir aussi bien de la compensation optique entre isomères actifs.

J'ai montré, il y aura bientôt dix ans [2], que le linalol contenu dans la feuille et dans la fleur de l'oranger bigaradier (*Citrus aurantium* L. subsp. *amara* L.) est sensiblement dépourvu de pouvoir rotatoire tandis que l'acétate de linalyle qui l'accompagne est lévogyre. Ceci ressort, en particulier, de l'étude d'extraits (essences concrètes) obtenus à partir de feuilles ou de fleurs au moyen d'éther de pétrole ou de benzène [3] dans des conditions excluant toute hydrolyse notable d'esters. Par contre, les huiles essentielles distillées dans la vapeur d'eau renferment du linalol lévogyre résultant, au moins en partie, de l'hydrolyse d'esters au cours de la distillation.

Cette coexistence dans la plante, du D.L-linalol et de l'acétate de L-linalyle, est inconciliable avec les vues d'Eugène Charabot et de son école sur la biosynthèse des esters terpéniques [2], [4] et il est très intéressant d'examiner cette coexistence à la lumière des théories de Werner Kuhn [5] qui envisagent les relations entre l'activité rotatoire optique et l'échelonnement des processus vitaux.

J'ai, dès 1946 [2], souligné l'intérêt de la connaissance d'autres plantes qui renferment du linalol et de l'acétate de linalyle. Une publication récente de P. Teisseire et P. Bernard [6] relative à la sauge sclarée m'a amené à parfaire les études que j'ai consacrées à cette plante et à en exposer l'ensemble dans la présente Note.

L'isolement, à partir des labiées, du linalol et de l'acétate de linalyle dans des conditions qui sauvegardent leurs caractéristiques, constitue un problème ardu, car ils sont accompagnés de substances d'apparences physiques voisines, malaisées à en séparer. J'y suis parvenu grâce aux progrès accomplis dans la distillation analytique au laboratoire, en utilisant une colonne à bande tournante avec régulation automatique des reflux et du prélèvement.

Le linalol et l'acétate de linalyle ont été éprouvés, notamment par spectrographie ultraviolette et infrarouge et par des mesures de tension superficielle et de constante diélectrique [7].

De même que P. Teisseire et P. Bernard, mais dans une mesure moindre, j'ai constaté que tandis que l'acétate de linalyle est presqu'entièrement

---

(2) Y. R. NAVES, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1043; *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 553.

(3) Y. R. NAVES et G. MAZUYER, *Les Parfums Naturels*, Paris, 1939, p. 252; *cf.* D. LA FACE, *Boll. Staz. Sperimentale Reggio-Calabria*, 22, 1952, p. 11.

(4) Y. R. NAVES et R. CORTÉSI, *Ann. Pharm. franç.*, 4, 1947, p. 112.

(5) W. KUHN, *Chem. Z.*, 63, 1939, p. 407; *Z. Altersforschung*, 1, 1939, p. 325; *Experientia*, 11, 1955, p. 429.

(6) *Recherches*, 5, 1955, p. 37.

(7) Y. R. NAVES, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 561.

lévogyre, le D.L-linalol accompagne le L-linalol. A titre d'exemple, je mentionne les observations faites sur trois huiles essentielles.

Provenance	Provence.	Piémont.	Ukraine.
I = $[\alpha]_D^{20}$ linalol	$-16°,20$	$-14°,44$	$-15°,70$
II = $[\alpha]_D^{20}$ acétate de linalyle	$-8°,82$	$-8°,88$	$-8°,61$
Rapport I/II	1,837	1,626	1,823

Je rappelle que j'ai trouvé (7) pour le L-linalol et pour son acétate — 21°,63 et — 9°,45 d'où I/II = 2,288. Les proportions relatives en linalol et en acétate de linalyle sont approximativement, dans les trois essences, entre elles, comme 1 à 4, le linalol ne représentant guère que la moitié des alcools libres estimés par formylation selon L. S. Glichitch (8).

L'étude d'une essence concrète m'a permis, comme ce fut le cas pour l'oranger bigarade, de préciser les caractéristiques rotatoires optiques du linalol *contenu dans la plante*.

Cette essence concrète a été préparée en 1953, à Seillans (Var), par Pierre Chauvet, à partir de sommités fraîches, en excluant l'huile essentielle (dite purges) distillée dans la phase de récupération du solvant retenu dans la charge végétale, récupération réalisée par un courant de vapeur d'eau.

Ses constituants les plus volatils (A) (8,6 %) en ont été séparés par « distillation » à court trajet dans l'appareil décrit par G. Kretchmar et J. Pictet (9), sous 0,2 à 0,5 mm Hg. En poursuivant l'opération, j'ai obtenu des fractions lourdes, renfermant notamment le sclaréol et des paraffines, accompagnées de substances plus volatiles que j'en ai séparées par redistillation, ces substances (B) représentant 5,4 % de l'essence concrète.

A et B ont été étudiés avec l'appareil distillatoire à colonne à bande tournante évoqué plus haut. J'en ai isolé le linalol (I) et l'acétate de linalyle (II).

	IA.	IIA.	IB.	IIB.
$[\alpha]_D^{20}$	$-20°,35$	$-8°,95$	$-3°,34$	$-1°,62$
Rapport $[\alpha]_D^{20}$ I/II	2,27		2,06	
% par rapport à l'ess. concrète	1,0	6,0	0,6	1,4

On voit par ces valeurs que le linalol et l'acétate de linalyle de la fraction A, qu'on peut considérer comme contenus dans la plante, ont des activités rotatoires de même degré, tandis que l'alcool et l'ester isolés de la fraction B, engendrés au cours de la distillation à partir de substances complexes extraites par l'éther de pétrole, sont presqu'entièrement — sinon entièrement — racémiques.

(8) L. S. Glichitch, *Bull. Soc. Chim.*, [4], **33**, 1923, p. 1284.

(9) *Chimia* (Suisse), **8**, 1954, p. 123.

Il est intéressant de souligner ici, incidemment, que dans aucune des préparations de linalol et d'acétate de linalyle isolées par la distillation à partir des huiles essentielles et de l'essence concrète de sauge sclarée nous n'avons pu mettre en évidence l'existence des isomères α (isopropényliques) ([10]) par spectrographie infrarouge.

Le spectre (fréquences en cm^{-1}) du β-linalol diffère de celui de l'α-linalol (bandes entre parenthèses) par les bandes de 1644 (1652), de 1380 (1375) et par l'absence de la très forte absorption de 889.

Le spectre de l'acétate de β-linalyle diffère de celui d'α-linalyle par les bandes de 1266 et 1234 (1242), de 1109 et 1092 (1104) et par l'absence de la très forte absorption de 888.

Eu égard aux pouvoirs rotatoires optiques du linalol et de l'acétate de linalyle accumulés par la biosynthèse, la sauge sclarée, dans laquelle ces deux constituants sont lévogyres, diffère donc de l'oranger bigarade dans lequel seul l'acétate de linalyle est lévogyre.

L'ensemble des observations évoquées ici est une nouvelle démonstration de la prudence qu'il faut apporter dans la recherche des relations entre les processus de la biosynthèse et les compositions des huiles essentielles et aussi des produits d'extraction ([11]).

CHIMIE AGRICOLE. — *Diffusion du P_2O_5 des graines en germination dans la solution du sol.* Note de M. **Pierre Boischot** et Mlle **Jacqueline Lajon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Gustave André a montré que le P_2O_5 contenu dans les graines était diffusible et que la majeure partie de leurs composés phosphorés passait dans le liquide lorsqu'elles étaient plongées dant l'eau ([1]).

Le but de cette Note est d'étudier ce phénomène lorsque la graine germe dans le sol humide. Nous avons donc cherché à préciser :

1° La quantité d'acide phosphorique passant dans la solution du sol.

2° Si le phosphore ainsi libéré était immédiatement réutilisé par la plante en germination.

3° Dans l'affirmative, quelles pouvaient être les conséquences de cette absorption sur la technique de Neubauer qui a pour but de déterminer le P_2O_5 assimilable des sols à l'aide de graines en germination.

Nous avons fait germer des graines de seigle sur du sable et sur un mélange sable + terre humides, suivant les indications données par Neubauer

---

([10]) Y. R. Naves, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. M 506.

([11]) Y. R. Naves, *Parfumerie Moderne*, n° 45, 1955, p. 55.

([1]) *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 1103.

(100 graines — 330 g de sable ou 230 g de sable + 100 g de terre + 60 cm^3 d'eau). Nous avons dosé à des époques différentes le P_2O_5 restant dans les grains, celui absorbé par les plantules et celui contenu dans la solution du sol (100 graines sèches contiennent environ 20 mg de P_2O_5).

Nous avons obtenus les résultats suivants :

Nombre de jours.	Sable pur			Sable + terre		
	P_2O_5 diffusé (mg).	P_2O_5 dans la plantule (mg).	P_2O_5 dans la solution (mg/lit).	P_2O_5 diffusé (mg).	P_2O_5 dans la plantule (mg).	P_2O_5 dans la solution (mg/lit).
3...........	1,6	–	1,0	5,1	–	0,1
6...........	6,3	6,2	0,5	8,0	4,6	0,1
12...........	11,8	8	0,5	14,8	6,6	0,1
15...........	14,4	9,6	0,5	15,0	9,0	0,1
21...........	14,5	13,7	0,5	16	11,6	0,1

Nous constatons en outre que *des signes de carence* en P_2O_5 se manifestent le 15e jour dans les cultures sur sable et le 12e dans les cultures sur sable + terre.

Ces chiffres nous indiquent :

1° Qu'en présence de terre — cas des essais Neubauer — la diffusion est plus rapide que dans le cas du sable pur.

2° Néanmoins, il y a moins de P_2O_5 dans la plantule.

3° Qu'en présence de terre, la solution est moins riche en P_2O_5.

En effet, lorsqu'on ajoute de la terre au sable, celle-ci fixe une partie du P_2O_5 diffusé par les graines, la solution du sol en contenant moins, les plantules en absorbent une plus faible quantité et les signes de carence apparaissent plus tôt.

Nous avons d'ailleurs vérifié que si l'on augmente le pouvoir fixateur du sol par addition d'hydroxyde de fer, les signes de carence sont encore plus précoces.

Que se passe-t-il si la solution du sol contient préalablement de l'acide phosphorique comme c'est le cas des terres plus ou moins riches en P_2O_5 assimilable ?

Pour nous en rendre compte, nous avons opéré dans les mêmes conditions mais en arrosant le sable pur non avec de l'eau, mais avec des solutions de phosphate monocalcique très diluées.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Enrichissement de la solution (mg P_2O_5 par essai).	P_2O_5 (mg) dans la plantule après :				
	3 jours.	6 jours.	12 jours.	15 jours.	21 jours.
5..................	0,9	5	12	12	12
15..................	1	5,2	12,8	14,2	15
20..................	1,2	6	12,4	17,7	19,5

Ces chiffres nous montrent que l'enrichissement des solutions ne se fait sentir sur la teneur en P_2O_5 des plantules qu'entre le 12e et 15e jour de la germination. Jusqu'à cette date, le P_2O_5 diffusé par les graines a été suffisant pour nourrir la plantule.

Conclusions. — 1° La diffusion du P_2O_5 des graines dans l'eau, signalée par Gustave André se produit lorsque la graine est mise en germination dans le sol humide.

2° Dans les conditions indiquées par Neubauer, 70 à 80 % du P_2O_5 passe dans la solution du sol après 21 jours.

3° Une partie de cet acide phosphorique est bloquée par le pouvoir fixateur du sol, l'autre est immédiatement réutilisée par la plante en germination.

4° Dans les essais Neubauer, ce n'est qu'après plusieurs jours que la plantule utilise le P_2O_5 provenant du sol étudié.

5° En conséquence, cette technique ne mesure pas uniquement la richesse des sols en P_2O_5 assimilable, mais indirectement leur capacité de rétention pour l'acide phosphorique; il faut en tenir compte lorsqu'on l'utilise pour comparer entre elles des terres ayant la même teneur en P_2O_5 assimilable mais de pouvoirs fixateurs différents.

NUTRITION. — *Rôle du placenta dans les facultés anabolisantes des Rattes gestantes.* Note de Mlle **Geneviève Bourdel** et M. **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Le maintien de l'anabolisme gravidique est assuré par la présence des placentas lorsqu'on enlève les fœtus ou les ovaires dans la deuxième moitié de la gestation. Par contre, l'ablation totale de l'œuf entraîne le retour à l'équilibre nutritionnel de l'entretien.

Nous avons précédemment mis en évidence l'anabolisme propre des femelles gestantes et souligné sa signification profonde (2), (3). Il nous a paru intéressant d'en rechercher le déterminisme. En première approximation, trois facteurs peuvent intervenir : les ovaires, les fœtus, les placentas. C'est le rôle des placentas que nous étudions dans cette Note. On sait qu'après ablation du fœtus, le placenta demeuré fixé sur la muqueuse utérine reste vivant et contribue à maintenir l'équilibre hormonal de la gestation (4). D'autre part, bien que chez la Ratte la castration modifie profondément l'équilibre hormonal de la gravidité qui n'est plus maintenu

(1) Avec la collaboration technique de Mme M. A. de Saintaurin.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2543.

(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2260.

(4) M. Klein, *Thèse Méd.*, Strasbourg, 1934.

sensu stricto (5), elle permet dans une certaine mesure l'évolution de la gestation (6), (7). Dès lors, la dissociation fœto-placentaire, accompagnée ou non de castration, devait permettre de préciser le rôle propre du placenta dans le maintien de l'anabolisme de gravidité. Nos essais ont été guidés et encouragés par M. le Professeur Jost. Il nous a appris les techniques opératoires et les vérifications histologiques nécessaires à une bonne interprétation des résultats.

L'état nutritionnel des animaux est apprécié à la fois par la méthode des poids et par la mesure du bilan azoté. Lorsqu'elles sont accoutumées à un régime complet et équilibré, toutes les Rattes sont suivies pendant une prépériode de 16 jours qui renseigne sur leur niveau d'équilibre. Puis elles sont présentées au mâle et le moment de l'accouplement est précisé par examen des frottis vaginaux. Au 13e jour de gestation on opère les animaux qui sont sacrifiés au 21e jour. Durant tout ce temps, les pesées et les bilans azotés sont poursuivis. A la fin, on prélève les placentas, le vagin, les zones graisseuses périovariennes (chez les castrats) aux fins de contrôle histologique. Le foie est également prélevé et l'on dose sa teneur en azote.

Selon la nature et l'importance des interventions, les rattes sont réparties en quatre lots :

Lot I. — Gestation normale : ablation de quelques fœtus en laissant en place le reste de la portée; ces animaux sont des gestantes véritables ayant subi un choc opératoire.

Lot II. — Dissociation fœto-placentaire : ablation de tous les fœtus en laissant en place tous les placentas.

Lot III. — Dissociation fœto-placentaire avec castration.

Lot IV. — Interruption de gestation par ablation de l'œuf entier. Pour ces animaux nous ne possédons que la courbe de poids.

Variations de poids vif. — Pendant la *prépériode*, les animaux sont presque en équilibre de poids puisque le gain pondéral total est de l'ordre de 4 à 7 %. Pendant la *gestation*, les variations de poids sont toutes calculées en prenant comme référence le poids des animaux le jour où l'accouplement est constaté. On distingue trois périodes. *Avant l'intervention* (du 1er au 13e jour), notable augmentation de poids régulièrement répartie et variant selon les lots de 12 à 17 %. On voit à nouveau le caractère précoce de l'anabolisme de gestation qui se manifeste bien avant la croissance fœtale. *Au moment de l'intervention*, légère chute de poids pendant 24 h variable selon l'importance des opérations : baisse de 1,3 % dans le lot I, de 2,2 % dans le lot II, de 3,5 % dans le lot III et de 3 % dans le lot IV.

(5) G. Mayer et R. Canniveng, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1690.
(6) R. Courrier et R. M. Colonge, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1438.
(7) H. O. Haterius, *Proc. Soc. Exp. Biol and Med.*, 53, 1935, p. 101.

Après l'intervention (du 15ᵉ au 21ᵉ jour), tous les animaux des lots I, II et III prennent du poids. Les variations finales de poids sont les suivantes : gain de 23,5 % pour le lot I (gestation normale), gain de 15,7 % pour le lot II (dissociation fœto-placentaire totale), gain de 15,4 % pour le lot III (dissociation avec castration). Au contraire, les Rattes du lot IV perdent toutes du poids et, par rapport au moment de l'intervention, la chute moyenne est de 6 %. L'interruption de la gestation provoque donc un retour évident vers l'équilibre pondéral antérieur qui cependant n'est pas encore tout à fait atteint, alors que la présence de placentas vivants suffit à maintenir la poussée pondérale.

En bref, pour un poids initial moyen de 200 g, les poids en fin d'expérience (soit 21 jours) sont les suivants : 246 g pour les gestantes traumatisées, 231 g pour les femelles dissociées, 230,7 g pour les femelles dissociées et castrées, 212 g lorsqu'on interrompt la gestation. Nos observations concordent avec celles de R. M. Campbell, I. R. Innes, H. W. Kosterlitz [8], sauf en ce qui concerne la castration.

Il est cependant difficile de se prononcer sur la réalité d'un anabolisme vrai (protéinogénèse) sur la vue d'une simple courbe de poids. Seule peut renseigner la mesure du bilan azoté.

BILAN AZOTÉ. — Pendant la *prépériode*, les bilans sont positifs ce qui explique le léger gain de poids. Durant la *gestation*, on distingue deux périodes seulement, les bilans étant interrompus pendant les 48 h qui suivent les interventions. Avant celles-ci, il y a augmentation immédiate du coefficient de rétention. Nous avions déjà signalé ce phénomène précoce. Après l'intervention, les résultats du 13ᵉ au 21ᵉ jour sont les suivants :

Lots.	N total ingéré (mg).	N total retenu (mg).	Coefficient de rétention (%).
Gestation	1906	568	29,8
Dissociation	1878	528	28,1
Dissociation et castration	1784	463	25,9
Prépériode (sur 6 jours)	1860	312	17

Les facultés anabolisantes appréciées par le coefficient de rétention sont presque identiques dans les trois lots expérimentaux, bien que le lot I (gestation normale) ait ingéré plus d'azote. Si l'on se rapporte aux valeurs moyennes du coefficient de rétention pendant la prépériode, on voit que ni l'ablation des fœtus, ni la castration ne modifient sensiblement les facultés de rétention. On peut donc dire qu'en valeur absolue la présence des fœtus (568 mg d'azote retenus pendant les six derniers jours de gestation) conditionne l'intensité de l'anabolisme, mais que le placenta est le

(8) *J. Endocrin*, 9, 1953, p. 68.

facteur déterminant de sa permanence (528 et 463 mg d'azote retenu contre 312 mg dans la prépériode).

Quant au rôle de l'ovaire, il semble essentiel au début de la gestation aussi longtemps que les placentas ne sont pas développés ([9]), mais par la suite la castration ne modifie pas les facultés anabolisantes. Il s'agit bien d'un anabolisme vrai puisque les variations du poids vif et du bilan sont parallèles. Le placenta joue donc un rôle de premier plan dans l'état nutritionnel des gestantes apprécié à la fois par les poids vifs et les bilans azotés. Il reste à savoir pourquoi et comment. Le placenta ne secrète que très peu d'œstrogènes ([10]) et pas du tout d'hormone folliculinisante et d'hormone lutéinisante ([11]), ([12]), mais produit par contre un facteur lutéotrophique dont l'action biologique « est identique à celle de la prolactine » ([13]). Nos essais et surtout les résultats obtenus avec le lot III permettraient d'attribuer à ce facteur un rôle important dans le maintien de l'anabolisme de gestation, bien que dans les conditions physiologiques il puisse ne pas être le seul à agir.

HISTOLOGIE. — *Note sur l'hématologie périphérique du bouquetin des Alpes* (Capra ibex ibex *L.*, 1758). Note de MM. **Marcel A. J. Couturier** et **Gilbert L. M. Carraz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'un des auteurs, invité par le Conseil d'Administration du Parc national du Grand Paradis (Italie), a pu abattre, le 14 décembre 1955, à l'époque du rut, un grand bouquetin mâle dans sa 9e année, pesant entier 100,500 kg. L'animal était en parfaite santé; il présentait seulement dans l'intestin grêle un Cestode, *Moniezia denticulata* (Rodolphi), 1810, et, dans le poumon, quelques larves de *Strongylidae*, très probablement de *Protostrongylus rufescens* (Leuckart) 1865; ces déterminations ont été faites par le Professeur R. Ph. Dollfus, du Muséum national d'Histoire naturelle. Malgré l'altitude (2 950 m), le froid et la neige, l'un des auteurs a pu recueillir suffisamment de sang pour permettre à son confrère d'effectuer des analyses hématologiques qui ont donné les résultats suivants.

1. Série rouge :

Nombre d'hématies (par mm^3) : 15 500 000.

Hémoglobine : 86 %, mesurée à l'hémomètre de Zeiss. La vitesse de migration

([9]) Nous publierons ultérieurement nos résultats relatifs à la pseudo-gestation.

([10]) R. Cannivenc et G. Mayer, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1692.

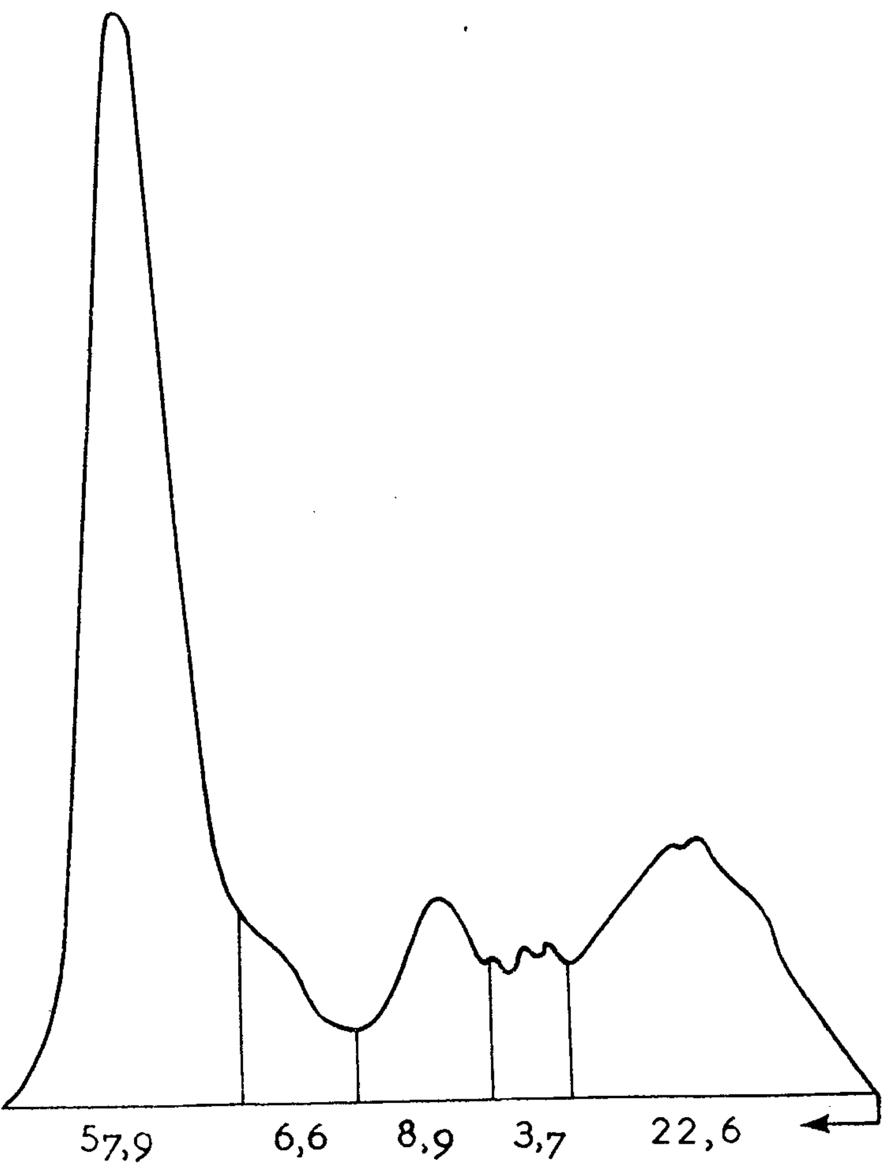
([11]) G. B. Astwood et R. O. Greep, *Proc. Soc. Exp. Biol and Med.*, 38, 1938, p. 7-13.

([12]) A. Jost et M. Millot, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1738.

([13]) R. Cannivenc et G. Mayer, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1067.

électrophorétique de cette hémoglobine est identique à celle de l'hémoglobine de l'Homme adulte normal. Hémoglobine : 13,70 %.

Valeur globulaire : 0,249. Valeur globulaire par globule rouge : 8,8 g. 10^{-12}. Hémoglobine par μ^2 : 20,1 g. 10^{-14}.



Hématocrite : 30 %, déterminé sur sang hépariné, centrifugé 20 mn à 3 000 tours.

Diamètre moyen des hématies : 3,68 μ.

Volume moyen des hématies : 20 μ^3.

Superficie moyenne des hématies : 42,98 μ^2 (déterminée selon la formule de G. Donati et F. Penati) :

$$S = 1,57\left(d^2 + 2,548\frac{V}{d}\right).$$

2. Série blanche :

Leucocytes (par mm^3) : 3 350.

Formule leucocytaire en % :

Polynucléaires neutrophiles	55
» éosinophiles	1
» basophiles	3
Mononucléaires type monocytes	11
Lymphocytes	30

Formule d'Arneth des polynucléaires neutrophiles :

2 lobes	3 lobes	4 lobes	5 lobes	6 lobes
15	43	31	10	1

Les polynucléaires éosinophiles examinés étaient à 4 lobes.

Granulations :

des éosinophiles : sensiblement les mêmes que chez l'Homme;
des basophiles : plus régulières que chez l'Homme;
des lymphocytes : de 6 à 12 granulations azurophiles.

Noyau des monocytes : Le noyau des cellules que nous classons dans les mononucléaires type monocytes est assez souvent vermicellé. Il a exactement l'aspect du noyau des cellules réticulaires de la moelle osseuse de l'Homme.

3. Éléments du plasma et du sérum :

K sérique 320 mg $^0/_{00}$ (spectrophotométrie de flamme);
Na » 3 800 » (spectrophotométrie de flamme);
Ca » 120 » (spectrophotométrie de flamme).
Protéines totales du sérum : 70 g/l;
Protéines totales du plasma : 77 g/l.

Protéinogramme : appareil type Biolyon; papier selon Grassmann-Hannig; tampon veronal-veronal sodique pH 8,6; temps de migration : 5 h; voltage : 7 V par centimètre de bande en longueur; ampérage : 0,25 mA par centimètre de bande en largeur; révélateur : amidoschwartz.

Résultats : 5 fractions

— un clocher d'albumine représentant 57,9 % des protéines totales;
— un spot ayant la vitesse de migration électrophorétique des globulines α humaines : 6,6 %;
— deux spots ayant la vitesse de migration des globulines β_1 et β_2 humaines; respectivement 8,9 % et 3,7 %;
— un spot ayant la vitesse de migration des globulines γ humaines : 22,6 %;

4. Urée (sang total) : 0,37 g/l (urée « hypobromite »).

Les auteurs insistent sur le fait que ces résultats n'ont été obtenus que d'après le sang d'un seul sujet, mâle adulte en parfaite condition physique, tué à l'époque des amours.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action des ultrasons sur le développement des canaux de Müller de l'embryon de Poulet.* Note de M. **Hubert Lutz** et Mme **Yvonne Lutz-Ostertag**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Jusqu'à présent aucune expérience d'irradiation aux ultrasons n'a été tentée sur l'embryon de Poulet âgé de quelques jours. La technique d'ouver-

ture des œufs, préconisée par Et. Wolff [1], facilite une telle intervention. Nous nous sommes adressés à des embryons âgés de 6 jours et demi à 7 jours; seule la région postérieure de l'individu est irradiée; les conditions d'expérience sont les suivantes : fréquence 1000 kHz; puissance 1,5 à 2 W acoustiques par centimètre carré; durée des irradiations : 5 à 10 mn.

Dans cette Note nous ne présenterons que les répercussions de cette intervention sur les canaux de Müller de l'embryon.

1° *Canaux de Müller de l'embryon mâle.* — On sait que normalement ces canaux commencent à involuer chez le mâle à partir du 9e jour de l'incubation. Or, après irradiation aux ultrasons (42 cas observés), des tronçons importants subsistent encore au moment de la vérification des résultats obtenus, c'est-à-dire après le 13e ou le 16e jour du développement (donc à un moment où les canaux ont normalement disparu). Il s'agit en particulier de la région antérieure et de la région moyenne du canal; la région postérieure subit une réduction mais ne disparaît pas complètement. De plus le canal droit se raccourcit souvent légèrement, simulant ainsi l'évolution du canal de Müller droit de l'embryon de Canard mâle. Cependant le diamètre du canal diminue dans tous les cas; il est même réduit dans les embryons les plus âgés. On peut donc se demander si, grâce à l'action des ultrasons, les canaux de Müller vont pouvoir se maintenir pendant toute l'évolution de l'embryon ou si, au contraire, leur effet n'est que passager. La question est à l'étude.

2° *Canaux de Müller de l'embryon femelle.* — Chez l'embryon femelle le canal de Müller droit commence normalement sa régression vers le 10e jour du développement et, dès le 14e jour, il ne subsiste plus qu'un rudiment cloacal.

Après irradiation aux ultrasons ce canal ne suit plus sa destinée normale (30 cas observés). Dans certains cas il subsiste en totalité, dans d'autres il subit un léger raccourcissement, mais ce raccourcissement ne dépasse en aucun cas le tiers de la longueur totale du canal.

Cultures « in vitro ». — Les expériences de culture « *in vitro* » confirment celles d'irradiation « *in toto* ».

Nous avons explanté les canaux sur le milieu nutritif standard Et. Wolff et K. Haffen [2]. Normalement les canaux de Müller mâles involuent à 9 jours et demi de développement; isolés et cultivés *in vitro* avant ce terme, ils évoluent et ne subissent pas de nécrose [3], ils simulent même le développement d'un canal de Müller d'un embryon femelle; mais s'ils sont cultivés à 9 jours et demi, on voit très rapidement la nécrose atteindre

---

(1) *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 22, 1936, p. 1-382.

(2) *J. exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-402.

(3) Y. Lutz-Ostertag, *Bull. Biol. France et Belgique*, 88, 1954, p. 334-412.

le tissu conjonctif périphérique, puis l'épithélium cylindrique du canal proprement dit. Quant au canal droit de l'embryon femelle, il ne subit aucune régression même s'il est cultivé *in vitro* après 9 jours et demi de développement.

Pour étudier l'action des ultrasons sur les canaux de Müller, nous nous sommes donc adressés de préférence à des embryons mâles de 9 jours et demi à 10 jours de développement. Les deux canaux de chaque embryon sont prélevés; l'un d'eux (soit le droit, soit le gauche) est directement transplanté sur le milieu de culture et sert de témoin; l'autre, au contraire, est d'abord irradié sous une fréquence de 1000 kHz et à une puissance de 0,6 W/cm^2 pendant 10 mn, puis cultivé comme son homologue.

Le premier et le deuxième jour de culture, on ne remarque aucune différence notable dans l'évolution des deux canaux; l'autolyse affecte certaines parties de l'un et de l'autre. Par la suite, la digestion du canal non irradié continue régulièrement et ne laisse bientôt plus subsister qu'un mince cordon entièrement nécrosé. Au contraire, à partir du 3e jour le canal irradié continue à présenter des parties saines; la régression est limitée à certaines parties du canal. Sur 22 canaux d'embryons mâles, irradiés et cultivés, tous ont présenté le même phénomène, plus ou moins intense suivant les cas; dans un cas l'ensemble du canal a pu être maintenu en vie, alors que le canal témoin a subi une digestion totale; dans les autres cas les parties non attaquées par la digestion se développent et forment des vésicules saines en chapelet, séparées par des bandes nécrosées.

La nécrose semble donc dépendre du stade précis de développement du canal au moment de sa mise en culture; il peut déjà avoir subi une action plus ou moins intense des hormones sécrétées par les testicules; l'enzyme protéolytique ([4]) a de son côté « infecté » des régions plus ou moins importantes du canal. Dans ces expériences tout se passe donc comme si les ultrasons détruisaient électivement l'enzyme protéolytique; les régions du canal que celle-ci n'a pas atteintes au moment de l'irradiation et de la culture, évolueront normalement. Le résultat reproduit en somme celui que l'on obtient par l'action d'hormones femelles sur le canal mâle ([3]). Cependant le résultat apporté ici semble être plus nuancé, car même au 10e jour du développement un canal irradié, cultivé *in vitro* pourra maintenir des trames conjonctives saines assez importantes, ce qui n'est plus le cas sous l'action d'hormones femelles. L'expérimentateur peut donc à volonté arrêter l'action de l'enzyme protéolytique dans les cultures *in vitro*.

Conclusion. — L'action des ultrasons sur les canaux de Müller de l'embryon de Poulet mâle a pour effet de maintenir des parties plus ou

([4]) D. PFLEGER, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1950, p. 425-429.

moins importantes du canal. De même ils permettent le maintien total ou de parties importantes du canal droit de l'embryon femelle. Il semble que les ultrasons détruisent essentiellement l'enzyme protéolytique.

ZOOLOGIE. — *Note préliminaire sur le thymus et la glande thyroïde de* Latimeria chalumnæ (*Crossoptérygien cœlacanthidé*). Note (*) de MM. **Jacques Millot** et **Jean Anthony**, présentée par M. Louis Fage.

Première description du thymus et de la glande thyroïde chez un Crossoptérygien. Le thymus, de structure particulièrement simple, s'apparente à celui des Sélaciens. La thyroïde est remarquable par sa situation médiane sous l'urohyal, par son étirement en longueur, par l'inégalité de ses vésicules et par sa faible teneur en substance colloïde contrastant avec la haute teneur de l'hypophyse.

L'extrême intérêt de l'hypophyse de *L. c.* [1] nous a incités à entreprendre chez ce remarquable Poisson l'étude des autres glandes endocrines et des dérivés branchiaux.

Le thymus est un organe latéral pair bien développé, situé immédiatement en arrière de la partie la plus élevée du diverticule dorsal de la chambre branchiale, au-dessus des têtes des derniers arcs. Quoique resté très proche de la muqueuse pharyngée, il en est nettement isolé. De couleur brune, il occupe une loge triangulaire à sommet ventral, aplatie latéralement et bien délimitée. Sa face supérieure correspond exactement au plan horizontal passant par la ligne latérale au niveau des 2e, 3e et 4e écailles — sa face antérieure repose sur la face postérieure du muscle élévateur du 4e arc branchial — sa face postérieure s'adosse à l'anocleithrum dont la sépare le petit muscle élévateur du 5e arc. Il est constitué de lobules allongés, noyés dans un abondant tissu graisseux. Le nombre de bourgeons épithéliaux initiaux ne peut être reconstitué avec certitude chez les *Latimeria* adultes, mais il semble qu'il y en ait quatre principaux et un cinquième rudimentaire. La structure lymphoïde est très simple. On ne distingue pas de substance médullaire, et de substance corticale. Il n'existe pas de corpuscules de Hassall véritables, formations d'ailleurs normalement absentes chez les Poissons. On ne trouve pas davantage de cellules myoïdes, caractère négatif que les Cœlacanthes partagent avec les Sélaciens et qui les éloigne des Téléostéens. Les kystes, de même que les inclusions cartilagineuses signalées par divers auteurs chez d'autres Poissons, font également défaut. Les cellules dites muqueuses sont très rares. On observe, par contre,

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) J. Millot et J. Anthony, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 114.

de nombreuses zones de désintégration plus ou moins étendues, les unes pigmentées, les autres massivement envahies de leucocytes, intéressantes à comparer aux images de désagrégation décrites par Hammar chez les Élasmobranches : en dépit de diverses différences, elles sont, de toute évidence, liées comme elles aux processus d'involution de l'âge adulte. Les infiltrations granulocytaires, spécialement pour ce qui est des pseudo-éosinophiles qui forment souvent de véritables couches à la périphérie des lobules, sont très accentuées. Au total, le thymus de *Latimeria* se révèle comme remarquablement simple, en même temps que témoignant d'une certaine parenté avec celui des Sélaciens.

La glande thyroïde offre d'intéressantes particularités. Nous avions d'abord recherché ses éléments là où on les trouve habituellement chez les Poissons, autour de l'aorte ventrale, de la veine jugulaire et de leurs ramifications (vaisseaux branchiaux) : les examens microscopiques les plus minutieux ne nous ont permis de déceler dans les tissus fibro-graisseux de ces régions, non seulement aucune glande individualisée, mais même aucun follicule ou acinus isolé pouvant être la trace d'une glande diffuse. Prospectant alors dans leur totalité les régions branchiales et mandibulaire, nous avons eu l'attention attirée par un cordon médian, brunâtre, aplati, de 5 à 8 cm de longueur, situé dans le matelas graisseux tapissant la face ventrale de l'urohyal. Étudié histologiquement, il s'est révélé constitué de travées de cellules endocrines, entrelacées de capillaires sanguins, bordant des cavités irrégulières de taille très inégale et ne paraissant guère secréter de substance colloïde. En dépit de cette position et de cet aspect aberrants, il ne pouvait s'agir que de la thyroïde. Nous en eûmes confirmation en découvrant, près de sa partie postérieure, dans le tissu immédiatement sous-jacent, un petit nodule plat, de moins de 1 cm de diamètre, constitué de vésicules thyroïdiennes typiques. A quelques variantes près, nous avons retrouvé cette disposition chez tous les exemplaires examinés (mâles adultes à divers stades de la spermatogenèse). La thyroïde apparaît donc chez les Cœlacanthes comme un organe impair et médian situé sous l'urohyal, comprenant un long cordon presque accolé à l'os, creusé de lumières très irrégulières, et un petit nodule vésiculeux sous-jacent. Fort différente à la fois de la glande diffuse des Téléostiens et de celle, lâche et bilatérale, des Polyptères, elle se rapproche davantage, par son imparité, sa condensation et sa position très ventrale, de celle des Sélaciens, tout en possédant d'importants caractères propres. Sa sécrétion semble être principalement séreuse, et, sur un même animal, la thyroïde apparaît souvent plus pauvre que l'hypophyse en substance colloïde. Il reste à déterminer si ce fait passablement paradoxal n'est pas sous la dépendance de conditions physiologiques particulières (cycle sexuel).

ENTOMOLOGIE. — *Les stimuli qui régissent l'acceptation des larves introduites dans les cellules royales artificielles chez les Abeilles. Les facteurs dépendant des larves.* Note (*) de M. **Maurice Vuillaume**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai montré dans une Note précédente l'importance pour l'acceptation, des stimuli tenant à la forme, à la matière et à l'écartement des cupules royales artificielles présentées aux Abeilles. Je voudrais examiner à présent un autre groupe de stimuli qui tiennent à la *présence*, à *l'âge*, à la *nature* de la larve introduite ainsi qu'à la présence et à l'abondance de la *gelée royale* qu'on dépose dans la cellule au moment de son emploi.

Des cupules artificielles ne contenant pas de larve, placées dans une ruche avec ou sans reine, ne sont jamais beaucoup modifiées par les ouvrières. Quelques soudures sont faites à la base, et le bord de la cellule est aplani s'il présente des irrégularités. Jamais ces cupules ne sont étirées. La construction de l'ébauche des cellules royales *naturelles* au contraire ne nécessite pas la présence de la larve puisqu'il n'est pas rare d'en trouver dans des ruchettes d'acceptation (paquets d'Abeilles sans reine ni couvain ouvert, où démarre l'élevage des larves d'ouvrières introduites dans les cellules royales artificielles).

Pour être acceptée, la larve doit *être vivante*. Des larves tuées dans l'alcool, rincées à l'eau et placées dans une telle ruchette, sont toutes rapidement expulsées.

L'âge de la larve joue un rôle primordial. Elle doit avoir moins de 3 jours pour que les ouvrières puissent la transformer en reine et il est impossible dans les ruchettes d'acceptation et les finisseurs de faire accepter des larves de 3 jours ou plus, prélevées dans une cellule royale (le finisseur est une ruche normale divisée en deux parties à l'aide d'une grille à reine; les larves déposées dans des cupules artificielles, acceptées dans la ruchette d'acceptation sont terminées dans la partie orpheline dans laquelle la présence de jeune couvain est obligatoire).

L'odeur de la ruche qu'elles ne possèderaient pas ne peut être la cause du refus d'acceptation des larves *âgées* puisque des larves prélevées dans un finisseur et replacées aussitôt dans d'autres cellules *neuves* et *vides* et *dans le même finisseur*, sont également expulsées immédiatement, quelle que soit leur taille (0,5 à 1,5 cm); et des jeunes larves provenant d'une ruche *quelconque*, sont élevées par tous les paquets d'abeilles sans reine, aussi bien que par des ruches rendues orphelines 5 h auparavant.

Des *larves de mâles* peuvent être acceptées mais dans de faibles propor-

(*) Séance du 16 janvier 1956.

tions. Il est fréquent dans des ruches orphelines depuis longtemps, avec des ouvrières pondeuses, d'observer la présence de nymphes de mâles dans des cellules royales.

Des *larves de fourmis* placées dans une ruchette d'acceptation sont également expulsées. Que deviennent des larves d'autres hyménoptères (Polistes, Bombus)? Nous ne le savons pas encore.

La présence de gelée royale dans des cupules au moment de leur introduction dans le paquet d'Abeilles, augmente le pourcentage des acceptations, et la quantité de gelée royale déposée par les nourrices dans les cellules est alors plus grande. Mais certains apiculteurs placent directement les larves à sec ou dans de l'eau pure, d'autres dans une solution de gelée royale dans l'eau à 5/100e environ : la présence de gelée royale n'est donc pas indispensable, mais favorise l'élevage. Des larves introduites dans des cellules royales d'où l'on a retiré la larve âgée de 3 jours et contenant de la gelée royale en abondance (0,2 à 0,3 g) sont bien acceptées par les nourrices qui ajoutent de la gelée royale à celle existant dans la cellule. Il en est de même avec des cellules de 6 jours (deux passages de 3 jours dans une ruche) mais la gelée royale change d'aspect et le pourcentage des acceptations est moins élevé (noter l'opposition avec le refus général quand la larve est introduite dans une cellule *vide*, sans gelée).

La *présence de la reine* ne suffit pas toujours à inhiber l'élevage des cellules royales spécialement en période d'essaimage ou en cas de forte densité de population (même en dehors de la période d'essaimage).

La proximité de la reine ne joue aucun rôle dans les finisseurs. Des cupules royales artificielles fixées sur un cadre occupant la 2e, 3e, 4e ou 5e place à partir de la grille du finisseur, sont acceptées dans les mêmes proportions. Mais dans les finisseurs le *voisinage du jeune couvain* est beaucoup plus important. De nombreuses cellules sont abandonnées s'il n'y a pas, au moins d'un côté, du couvain non operculé. Celui-ci attire sans doute les nourrices à proximité des larves royales.

Au cours de l'élevage artificiel de reines, les cupules non terminées sont vidées de la larve qui y a été déposée. Ces larves ne sont jamais élevées, même dans le sens d'ouvrières, qu'elles soient introduites dans des cellules artificielles, placées horizontalement ou verticalement, ou dans des cellules naturelles (rayons découpés) de mâles ou d'ouvrières en position normale (cellules horizontales) ou en cellules verticales pendantes.

Résumé. — Pour que la jeune larve introduite dans une cupule artificielle fasse l'objet d'un élevage royal, elle doit être *vivante* et appartenir au genre *Apis*; son âge doit être inférieur à 3 jours; le *sexe* n'est pas un facteur très important et des larves mâles peuvent être acceptées.

Les jeunes larves étrangères à la colonie éleveuse sont acceptées sans

difficulté; la présence de la reine ne suffit pas à inhiber l'élevage royal ni dans les conditions naturelles, ni même dans les artificielles (pourvu qu'il ait *débuté* dans une colonie orpheline ou ruchette d'acceptation).

ENTOMOLOGIE MÉDICALE. — *Recherches électrophorétiques sur l'hémolymphe des Réduvidés hématophages.* Note de M. **François Pick**, présentée par M. Émile Roubaud.

Les protéinogrammes effectués sur l'hémolymphe du Réduvidé *Triatoma infestans*, après repas de sang, offrent des différences appréciables avec ceux des donneurs (homme ou animal). On note, en particulier, une nouvelle phase à migration plus rapide.

En appliquant à l'étude de l'hémolymphe des grands Réduvidés hématophages (*Triatoma*) la technique de l'électrophorèse sur papier d'après E. L. Durrum [1] nous avons pu faire les observations suivantes: 1° le protéinogramme de l'hémolymphe, après que les Insectes se sont gorgés de sang sur un donneur, homme ou animal, se montre sensiblement raccourci par rapport au protéinogramme du sérum du même donneur; 2° le protéinogramme de l'hémolymphe fait apparaître une nouvelle phase à migration plus rapide que celle des albumines (*fig.* II, III, V); 3° certains états pathologiques du donneur peuvent modifier le protéinogramme de l'hémolymphe du Réduvidé (*fig.* V, VIII).

La phase à migration plus rapide que celle des albumines du sérum apparaît propre à l'Insecte. Le protéinogramme de l'hémolymphe d'un *Triatoma infestans* ayant exploité un cobaye tuberculeux [2] montre l'accentuation de l'intensité de la tache des γ-globulines, comme l'a fait ressortir aussi l'électrophorèse du sérum d'un homme tuberculeux. L'absence de la tache des γ-globulines dans le protéinogramme de l'hémolymphe d'un *Triatoma* ayant exploité un homme atteint de myélome à γ-globulines (*fig.* VII) est peut-être en rapport avec la gravité de l'état pathologique du sujet; nous avons, d'autre part, noté simultanément des changements profonds dans la cristallisation de l'hémoglobine [3] du sang ingéré par l'Insecte, dans ce même cas pathologique.

Les facilités offertes par les Réduvidés en question pour le prélèvement et l'étude de leur hémolymphe et, par suite, du sang des donneurs vertébrés, après simple section d'un fémur, chez l'Hémiptère étudié, permettront sans doute l'extension de ces recherches.

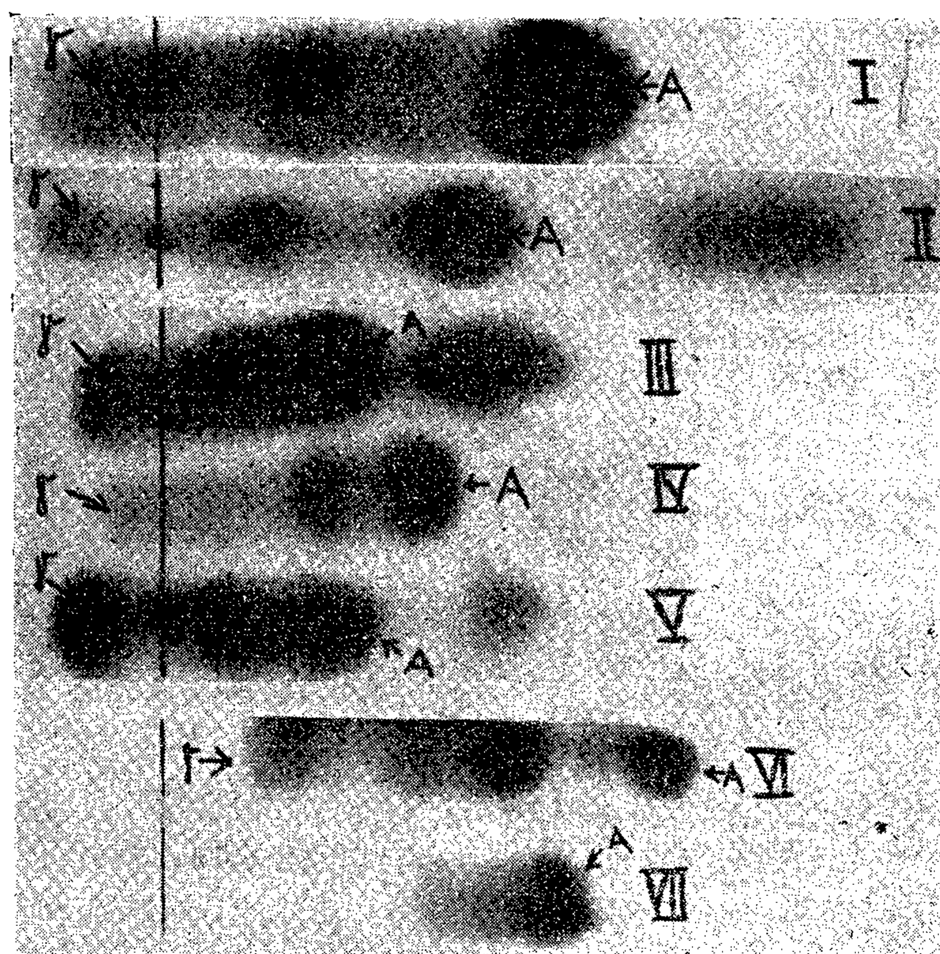
---

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2943.

(2) Les cobayes de cette série ont été infectés avec la souche H 37 Rv du bacille tuberculeux mise à notre disposition par J. B. Bretey.

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 133.

En raison de la quantité de sang relativement forte (plusieurs fois son propre poids) qu'un Réduvidé hématophage est capable d'ingérer en une



Protéinogrammes comparés portant sur le sérum d'hôtes donneurs et sur l'hémolymphe de Réduvidés hématophages receveurs. γ, γ-globulines; A, albumines. — I. Sérum du lapin sain n° 13; II. L'hémolymphe de *Triatoma infestans* ayant exploité le lapin n° 13; III. Hémolymphe de *T. infestans* nourri sur le cobaye sain n° 204; IV. Sérum du cobaye sain n° 204; V. Hémolymphe de *T. infestans* ayant ingéré le sang d'un cobaye tuberculeux; VI. Sérum d'un homme sain; VII. Hémolymphe de *T. infestans* ayant exploité un malade atteint d'un myélome à γ-globulines.

seule prise de sang, les particularités du sang du donneur vertébré peuvent, en effet, continuer à être discernées dans l'hémolymphe de l'Arthropode, si l'examen en est pratiqué peu de temps après le repas de l'Hémiptère.

BIOLOGIE MARINE. — *Premières notes de plongée sur les peuplements marins en eaux grecques.* Note (*) de M. **Jacques Laborel**, présentée par M. Louis Fage.

Exposé des premiers résultats des plongées en scaphandre autonome effectuées au cours de la campagne 1955 du navire océanographique *Calypso* en Méditerranée orientale.

Il ne saurait être question ici de définir avec précision des biocoenoses. Je me bornerai donc à donner un aperçu physionomique des différents peuplements en fonction de la topographie. J'étudierai deux types prin-

(*) Séance du 16 janvier 1956.

cipaux de répartition des peuplements : le premier sur côte abrupte, le second sur côte en pente plus douce (celui-ci étant le seul à comporter des peuplements importants de Phanérogames marines).

COTES OU LA ROCHE LITTORALE S'ENFONCE RAPIDEMENT A GRANDE PROFONDEUR. — Après un tombant subvertical de 10 à 15 m de haut, constitué par la roche littorale, souvent creusée de grottes dans les régions calcaires (Péloponèse et Crète), on passe avec rupture de pente à un talus d'éboulis s'étendant en moyenne de — 15 à — 50 m. Une deuxième rupture de pente amène au fond sableux détritique, à pente plus ou moins accusée. Le talus, dont la présence sur nos côtes a été signalée par J. Picard, porte souvent de gros blocs rocheux; ses cailloutis, apparents dans sa partie supérieure, sont masqués, plus bas, par du sable grossier formé de débris d'organismes calcaires. Enfin, entre — 40 et — 50 m, les Algues calcaires sciaphiles donnent des concrétions pouvant atteindre une grande épaisseur et creusées de cavités.

1. *Peuplements algaux photophiles de la roche littorale.* — Ils occupent la paroi rocheuse et la partie supérieure du talus où ils descendent jusqu'à près de — 20 m. On y trouve l'Algue *Jania rubens* (comme sur nos côtes), une Pheophycée du genre *Sargassum* et plusieurs *Cystoseira.* Ces algues sont souvent remplacées par un placage de *Lithophyllum incrustans* avec une faune assez pauvre dont l'élément essentiel est l'Oursin *Arbacia æquituberculata.* Ce peuplement a déjà été décrit sur toute l'étendue des côtes méditerranéennes, sur des substratum extrêmement variés. Sur les côtes calcaires, la roche est souvent attaquée par des Cliones dont les oscules rapprochés s'ouvrent sur des surfaces de l'ordre du mètre carré.

2. *Peuplement des gros blocs du talus.* — Recouverts par les Algues photophiles sur leur face supérieure, ces blocs portent sur leurs flancs moins éclairés des peuplements précoralligènes à *Halimeda tuna, Udotea petiolata,* diverses *Peyssonnelia* non calcifiées et des espèces sciaphiles ubiquistes : Ascidies (*Halocynthia papillosa, Microcosmus sulcatus*) et Spongiaires (*Hippospongia equina, Petrosia dura*).

3. *Peuplements de la surface du talus.* — Dès — 20 m, les Algues photophiles se raréfient et les passées sableuses apparaissent, souvent colonisées par les Caulerpes (descendant à plus de 50 m); on y trouve aussi des *Axinella.* Les petits blocs émergeant du sédiment portent un beau Spongiaire du genre *Calyx* et les espèces ubiquistes citées plus haut.

4. *Les peuplements sciaphiles des surplombs.* — Suivant leur éclairement on peut distinguer plusieurs types de surplombs différemment peuplés :

a. Surplombs bien éclairés à Algues non calcifiées. — Peu profonds, à Algues sciaphiles (*Palmophyllum crassum, Zanardinia collaris, Vidalia volubilis*) et à Spongiaires divers.

b. Surplombs peu éclairés à Mesophyllum lichenoides. — Les Inver-

tébrés sessiles y sont plus abondants, en particulier des Spongiaires assez caractéristiques et de grands Bryozoaires (*Myriozoum truncatum*, *Retepora* sp., *Frondipora* sp. etc.).

c. Surplombs à dominance animale. — Ce sont les plus profondément situés. Les plus beaux se trouvent dans les cavités des concrétions algales coralligènes, leur faune comprend des Madréporaires très caractéristiques : *Leptopsammia Pruvoti*, *Cladopsammia Rolandi*, et une espèce très rare en Méditerranée occidentale, qui est ici abondante et très caractéristique, *Madracis pharensis* (dét. J. Picard).

Cotes devant lesquelles le fond détritique débute a de faibles profondeurs. — Le fond détritique s'y rencontre au-dessus de l'isobathe — 20 m. Il n'y a pas de talus et la topographie de la roche littorale est parfois compliquée. Le fond de sable est humifié et porte des prairies de Phanérogames marines, représentées ici par *Posidonia oceanica*, *Cymodocea nodosa* et *Halophila stipulacea*, celle-ci étant très répandue dans les régions étudiées. *Posidonia* forme, sur substrat meuble, des herbiers comparables à ceux de nos régions ; on la trouve aussi en placages sur des plate-formes rocheuses. Enfin, *Halophila stipulacea* paraît avoir la même écologie que *Cymodocea nodosa* qu'elle accompagne ou même remplace.

Différences entre les peuplements méditerranéens orientaux et occidentaux. — Ce sont surtout des différences dans le détail de la faune et de la flore : pour la faune, Gorgonaires et Alcyonaires sont absents ; par contre, le Stélléride *Hacelia attenuata*, la Polychète *Hermodice carunculata* et le Madréporaire *Madracis pharensis*, tous rares en Méditerranée occidentale, sont très prospères. Parmi les Algues, je citerai seulement les deux Chlorophycées *Caulerpa prolifera* et *Dasycladus clavæformis* ; ces espèces, superficielles sur nos côtes, envahissent ici les différents peuplements à toutes les profondeurs.

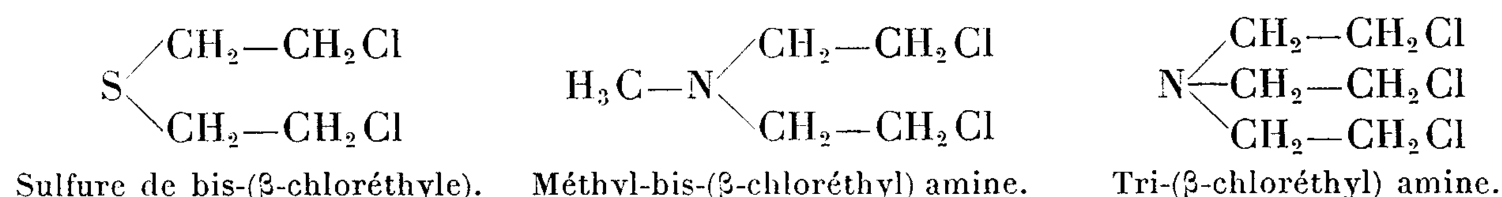
PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Inhibition de la synthèse de l'hémoglobine* « in vitro » *par les corps de la série des composés β-chloréthylés.* Note (*) de MM. **Claude Paoletti**, **René Truhaut** et **Maurice Tubiana**, présentée par M. René Fabre.

La synthèse de l'hémoglobine par des réticulocytes de lapins saignés est inhibée par le sulfure de bis-(β-chloréthyle), par la méthyl-bis-(β-chloréthyl) amine et la tri-(β-chloréthyl) amine. Cet effet n'est pas lié à une modification de la perméabilité cellulaire.

Les composés β-chloréthylés dits « moutardes », produits radiomimétiques

(*) Séance du 16 janvier 1956.

employés dans le traitement de certaines formes de cancers des tissus hémo-lymphoïdes et de la maladie de Hodkgin, ont pour inconvénient d'entraîner une aplasie plus ou moins intense des tissus hématopoïétiques. Ceci nous a conduits à rechercher si les corps de cette série, tels que le sulfure de bis-(β-chloréthyle) (gaz « *moutarde* » ou « ypérite »), la méthyl-bis-(β-chloréthyl) amine et la tri-(β-chloréthyl) amine présentaient une action inhibitrice sur la synthèse de l'hémoglobine *in vitro*. L'intérêt s'attachant à des résultats positifs était de pouvoir envisager l'étude des effets protecteurs éventuels de certaines substances.



Sulfure de bis-(β-chloréthyle). Méthyl-bis-(β-chloréthyl) amine. Tri-(β-chloréthyl) amine.

Les techniques utilisées ont été décrites dans une Note précédente (1). Les cellules rouges incubent à 38° pendant 1 h en présence des toxiques, puis les traceurs sont ajoutés en milieu d'incubation, cette dernière étant prolongée pendant 3 h. Chaque échantillon contient 12 ml de sang enrichi en réticulocytes, 1 ml de solution de glycocolle $\alpha\,^{14}C$ [1200 μg/10 microcuries (μc)/ml], 0,1 ml de citrate de fer (^{59}Fe : 1 à 5 μc/μg) dans un tampon borate à pH 7,4.

La quantité d'hémoglobine Q synthétisée par millilitre de globules rouges (en μg) est calculée en utilisant :

a. soit le fer radioactif :

$$Q = \text{quantité de fer dans milieu (en } \mu\text{g)} \times \%\ ^{59}\text{Fe incorporé dans l'hémine} \times \frac{100}{0,34} \times \frac{1}{\text{volume globulaire (en ml)}}$$

(l'hémoglobine contient 0,34 % de fer).

b. soit le glycocolle marqué :

$$Q = \text{quantité de glycocolle dans le milieu (en } \mu\text{g)} \times \%\ ^{14}\text{C incorporé dans l'hémine} \times 28,07 \times \frac{1}{\text{volume globulaire (en ml)}}$$

32 atomes de α-^{14}C provenant de 32 mol de glycocolle participent à la construction des 4 mol de protoporphyrines contenues dans la molécule d'hémoglobine, de poids moléculaire 68 000 (2). Dans le calcul de la quantité du glycocolle, on tient compte du taux de cet amino-acide normalement présent dans le plasma de lapin, soit en moyenne 5 mg pour 100 ml.

Les calculs effectués selon ces deux méthodes ont fourni des résultats voisins.

---

(1) M. Boiron, C. Paoletti et M. Tubiana, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1165.

(2) N. S. Radin, D. Rittenberg et D. Shemin. *J. Biol. Chem.*, **184**, 1950, p. 745.

Résultats. — Les trois courbes (*fig.* 1, 2 et 3) et le tableau ci-joints traduisent l'action inhibitrice des composés étudiés sur la synthèse de l'hémoglobine dans nos conditions expérimentales. L'incorporation du ^{59}Fe dans les globules rouges (G. R.) montre qu'à concentration égale, l'action de la tri-(β-chloréthyl) amine est plus intense que celle de la méthyl-bis-(β-chloréthyl) amine, ces deux alkylamines chlorées étant elles-mêmes beaucoup plus efficaces que le sulfure de bis-(β-chloréthyle).

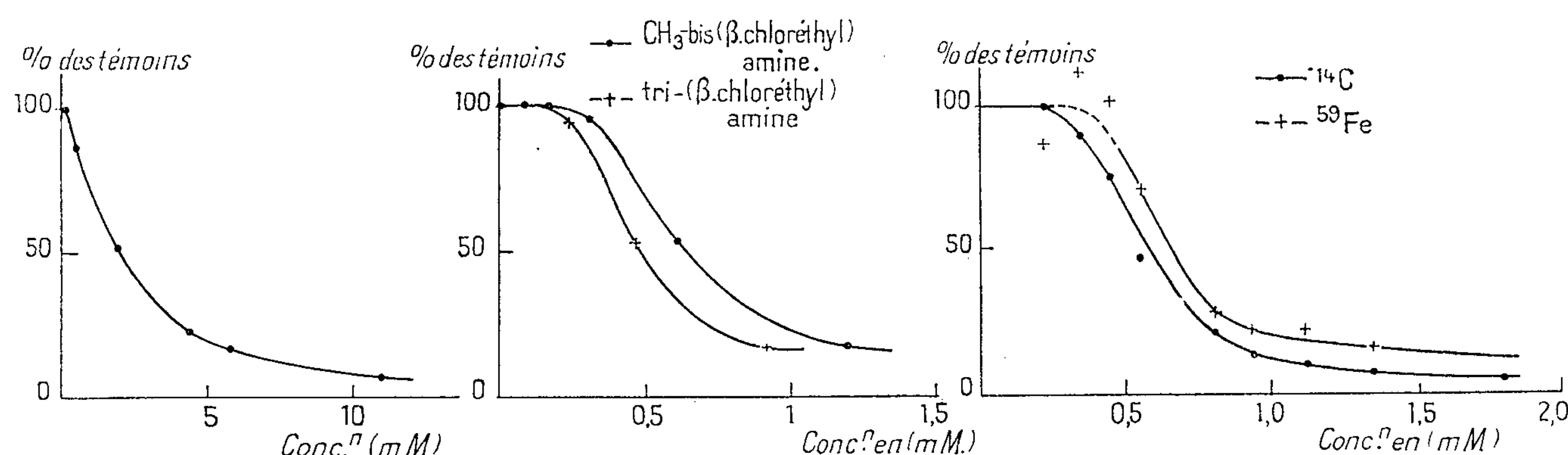


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Inhibition de la pénétration du fer radioactif dans les cellules rouges par le sulfure de bis-(β-chloréthyle).

Fig. 2. — Inhibition de la pénétration du fer radioactif dans les cellules rouges par des alkylamines β-chlorées.

Fig. 3. — Incorporation de ^{59}Fe et de ^{14}C dans l'hémine cristallisée après action de la tri-(β-chloréthyl) amine.

Action de la tri-(β-chloréthyl) amine sur l'incorporation de ^{59}Fe *dans les globules rouges et sur la synthèse de l'hémoglobine.*

C (*) (mM).	Activité ^{59}Fe dans totalité G. R. (coups-mn).	^{59}Fe ayant pénétré dans G. R. (%).	Coups-minute/mg hémine cristallisée		^{59}Fe non héminique (%).	Quantité Hb synth./ml G. R.	
			^{59}Fe.	^{14}C.		^{59}Fe héminique.	^{14}C.
0..........	42 500	31,7	1015	489	0	650	481
0..........	42 800	31,2	975	456	0	640	460
0,22.......	40 700	30,4	1000	418	0	623	419
0,34.......	37 500	28,0	902	518	0	575	520
0,45.......	28 800	21,5	758	480	0	440	481
0,56.......	20 800	15,5	475	333	0	318	335
0,67.......	13 000	9,7	–	–	–	–	–
0,81.......	10 000	7,5	213	136	4	147	137
0,94.......	8 950	6,7	144	104	27	100	104
1,12.......	6 600	4,9	101	106	32	67	106
1,35.......	7 000	5,2	73	76	53	46	76
1,80.......	6 220	4,7	53	57	62	37	57

Hématocrite = 30 %; Hb = 9,7 g %; réticulocytes = 8,7 %; fer sérique = 298 μg %; 133 900 coups-minute ^{59}Fe par échantillon.

(*) Les concentrations en mM sont établies en fonction du volume extraglobulaire.

L'effet inhibiteur, pour une même concentration du toxique, se manifeste plus nettement sur l'incorporation du fer que sur celle du glycocolle dans l'hémine cristallisée; la figure 3 et le tableau expriment les résultats obtenus avec la tri-(β-chloréthyl) amine dans une de nos expériences.

Pour les faibles concentrations des substances étudiées, la pénétration du ^{59}Fe dans les globules rouges est inhibée parallèlement à l'incorporation du traceur dans l'hémoglobine; par contre, pour de plus fortes concentrations, ce parallélisme disparaît : le ^{59}Fe qui a pénétré dans les cellules n'est plus utilisé pour la synthèse héminique et il y a accumulation de fer non héminique à l'intérieur des cellules.

Discussion. — Le taux d'inhibition par les composés β-chloréthylés de l'incorporation du fer et du glycocolle dans l'hémine cristallisée et l'accumulation de fer non héminique dans les cellules rouges augmentent avec la concentration des substances étudiées. Ces faits permettent d'éliminer l'hypothèse d'une action sur la barrière cellulaire.

Il serait en effet, invraisemblable que le même mécanisme règle les mouvements du fer et du glycocolle à travers la membrane cellulaire. Par ailleurs, l'augmentation notable des quantités de fer non héminique dans les globules rouges prouve bien que les toxiques ne bloquent pas le passage du fer à l'intérieur des cellules. Il semble donc que les produits étudiés soient des inhibiteurs de la synthèse de l'hémoglobine. Nous poursuivons à ce sujet des expériences sur des milieux hémolysés.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réduction des nitrites et de l'hydroxylamine par les suspensions et les extraits de* Desulfovibrio desulfuricans. Note de MM. **Jacques C. Senez**, **Francis Pichinoty** et Mme **Marie Konovaltchikoff-Mazoyer**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Van Delden ([1]) a signalé que les bactéries sulfato-réductrices, organismes habituellement cultivés en présence d'un sel d'ammonium, peuvent également assimiler les nitrates. Plus récemment, Baumann et Denk ([2]) ont indiqué que, dans les cultures où la seule source d'azote est constituée par des nitrates, ceux-ci sont activement réduits en ammoniaque et jouent le rôle d'un accepteur d'hydrogène pouvant se substituer entièrement aux sulfates.

Ces observations nous ont conduits à étudier l'action des suspensions non proliférantes et des extraits de *Desulfovibrio desulfuricans* sur les nitrates, les nitrites et l'hydroxylamine, en présence d'hydrogène moléculaire.

La souche pure, non halophile, qui a été employée (gaz 54) possède une

([1]) *Centralbl. Bakt.*, II Abt., 81, 1904, p. 113.

([2]) *Arch. f. Mikrobiol.*, 15, 1950, p. 283.

activité hydrogénasique élevée. En présence de benzyl-viologen comme accepteur, ses — Q_{H_2} moyens, exprimés en millimètres cubes d'hydrogène consommés par heure, sont de 5 300 par milligramme (poids sec) de bactéries entières et, pour les extraits, de 12 800 par milligramme d'azote protéique.

Les suspensions bactériennes ont été récoltées par centrifugation et deux lavages successifs, à partir de cultures de 48 h sous vide et à + 32°, en milieu usuel lactate-sulfates-extrait de levure, où la source d'azote est constituée par 0,2 % de $ClNH_4$. Les extraits ont été obtenus par désintégration ultrasonique, dans des conditions analogues à celles que Millet ([3]) a employées pour l'extraction de la sulfite-réductase : traitement sous atmosphère d'hydrogène et en suspension aqueuse contenant 0,5 % de SO_4Na_2; fréquence, 420 kHz; durée, 45 mn; t°, + 12°. La consommation d'hydrogène par les suspensions et par les extraits à été mesurée par la méthode de Warburg, à 37° et à pH 7,4, en tampon phosphatique 0,03 M et en tampon tris (hydroxyméthyl) aminométhane (TRIS).

Les nitrites ont été dosés suivant Rider et Mellon ([4]), l'hydroxylamine suivant Endres et Kaufmann ([5]), l'ammoniaque suivant Conway ([6]) et l'azote protéique par micro-Kjeldahl.

Dans les conditions employées, on n'a pas constaté de consommation d'hydrogène par les suspensions bactériennes en présence de nitrate (NO_3K, 10^{-3} M). Par contre les cellules entières et les extraits réduisent stœchiométriquement les nitrites et l'hydroxylamine en ammoniaque, avec une consommation d'hydrogène correspondant exactement aux bilans théoriques, soit une molécule par molécule de NH_2OH et trois molécules par molécule de NO_2K.

Le — Q_{H_2} des cellules est sensiblement moins élevé avec l'hydroxylamine qu'avec NO_2K (tableau I). De plus, dans le cas de NH_2OH, la vitesse de consommation de l'hydrogène n'est pas constante, mais s'abaisse progressivement au cours de l'expérience. Les courbes manométriques obtenues avec une série de systèmes où la concentration initiale en NH_2OH variait de 1,6 à 5.10^{-3} M (5 à 15 μM/manomètre) ont une pente qui décroît exponentiellement en fonction du temps : $y = A(1 - e^{-kt})$. Leurforme est la même pour toute la série et leur analyse numérique montre que, dans les conditions considérées, l'activité cellulaire est directement proportionnelle à la concentration effective du substrat.

Avec les extraits, les valeurs moyennes de — Q_{H_2} sont environ cinq fois plus élevées en présence de NH_2OH qu'en présence de NO_2K et, dans la gamme

---

([3]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 253.
([4]) *Industr. Engin. Chem., Anal. Ed.*, 18, 1926, p. 96.
([5]) *Ann. Chem.*, 530, 1937, p. 184.
([6]) *Microdiffusion Analysis*, Crosby-Lockwood, Londres, 1950.

de concentrations étudiées ($1,6$ à 5.10^{-3} M), les vitesses de réaction sont constantes pour les deux substrats.

Il résulte de ces constatations que la cinétique particulière des systèmes cellules-NH_2OH ne dépend pas d'une inhibition de l'hydroxylamine-réductase par le substrat ou par ses produits de réaction, ni de la constante d'affinité de l'enzyme, mais qu'il s'agit d'un phénomène lié à la perméabilité de la paroi cellulaire à l'égard de l'hydroxylamine. Le fait que l'activité d'une suspension donnée est directement proportionnelle à la concentration du substrat montre que le processus de la pénétration de NH_2OH dans la cellule consiste dans une réaction du premier ordre.

Ainsi que Lemoigne, de Somer et Croson ([7]) l'ont observé avec *Bacillus megatherium*, l'hydroxylamine et la nitrite réductases de *D. desulfuricans* sont inhibées par leurs substrats respectifs, lorsque la concentration de ceux-ci dépasse un certain seuil. L'activité de l'hydroxylamine-réductase se maintient à un maximum pour des concentrations en NH_2OH comprises entre 0,015 et 0,08 M, puis baisse brusquement pour devenir nulle à 0,1 M. L'inhibition de la nitrite-réductase est plus progressive, et proportionnelle au logarithme de la concentration en NO_2K. Des concentrations 0,01 M, 0,023 M et 0,5 M correspondent respectivement au début, à 50 % et à 100 % d'inhibition.

Les phosphates ne paraissent pas être nécessaires pour la réduction enzymatique de NH_2OH ni de NO_2K; en effet, on relève des vitesses de réaction identiques en tampon TRIS et en tampon phosphatique 0,03 M.

Les cellules traitées par le bromure de cétyltriammonium (CeTAB), dans les conditions précisées sur le Tableau, conservent leur activité hydrogénasiques, mais sont complètement inactives avec NH_2OH et NO_2K. Leur activité est restaurée au-dessus des valeurs initiales par l'addition d'une quantité catalytique de benzyl-viologen réduit ($E'_0 = -0,359$ V). Le leucobleu de méthylène ($E'_0 = +0,011$ V), à la même concentration, a un effet similaire, mais beaucoup moins marqué (tableau).

Ayant observé que les suspensions de *D. desulfuricans* traitées par le cetyltriammonium perdent leur activité sulfite-réductase et la retrouvent par addition soit de benzyl-viologen, soit de cytochrome c_3, Postgate ([8]) considère que le cytochrome c_3 participe à l'activité de cet enzyme. Il est possible que nos expériences aient une signification similaire et que le cytochrome c_3 joue également un rôle dans les systèmes enzymatiques hydroxylamine et nitrite réductases. A l'appui de cette hypothèse, il convient de rappeler que Sato et Egami ([9]) ont rapporté des faits tendant à montrer que l'activité nitrate-réductase de *E. coli* est liée à la présence d'un cytochrome b_1.

([7]) *Bull. Soc. Chimie Biol.*, **33**, 1951, p. 1423.

([8]) Sous presse.

([9]) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **22**, 1949, p. 137.

Taux de consommation de l'hydrogène ($-Q_{H_2}$) *par les bactéries entières et par les extraits cellulaires, en présence d'hydroxylamine et de nitrite.*

	Accepteur	
	nitrite (10^{-3} M).	hydroxylamine (3.10^{-3} M).
Bactéries non traitées	133	95
» traitées par le CeTAB (*)	0	0
» » CeTAB (*) + B. V. (**)	336	354
» » CeTAB (*) + B. M. (***)	42	–
Extrait cellulaire	40	188

(*) Bactéries traitées par le bromure de cétyltriammonium (100 µg/mg de cellules poids sec) pendant 10 mn, centrifugées et lavées à deux reprises.

(**) Benzyl-viologen (B. V.) 100 µg/mg de bactéries (10^{-4} M).

(***) Bleu de méthylène (B. M.) 100 µg/mg de bactéries (10^{-4} M).

Les taux d'activité ($-Q_{H_2}$) sont exprimés en millimètres cubes d'H_2 consommés par heure et par milligramme de bactéries (poids sec) ou par milligramme de N protéique (extrait).

VIROLOGIE. — *Évolution du virus de Newcastle chez le Cobaye expérimentalement infecté.* Note de MM. **Jean Verge** et **Louis Placidi**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que, chez le Cobaye, expérimentalement infecté par le virus de Newcastle, les passages provoquent la fixation du virus et son atténuation pour le rongeur, malgré la conservation de la virulence pour le poulet.

Le facteur individuel doit être pris en compte et l'on a pu, parfois, dans la même lignée, retrouver au passage suivant le pouvoir pathogène apparemment éteint pour l'embryon. Sur sept cobayes d'une série, deux seulement fournissent un matériel virulent pour l'embryon; tous permettent encore d'infecter la poule. Mais on note déjà l'irrégularité de cette transmission; la période d'évolution est allongée (11 à 13 jours), puis une poule sur deux seulement succombe, enfin les deux parfois résistent. On peut ainsi suivre, à travers plusieurs passages par le cobaye, l'atténuation progressive de la virulence pour la poule. La détermination exacte des doses léthales limites permettra de la préciser. Ces faits témoignent d'une évolution particulière de la souche dans l'organisme du cobaye.

En outre, quel que soit le stade du passage sur le cobaye, le retour à la poule permet toujours de retrouver les délais raccourcis du premier passage (8 à 14 jours en général, parfois 5 à 12 jours, suivant les séries). Le virus, privé d'une partie de ses propriétés dans l'organisme du rongeur, les récupère dans celui de l'oiseau, c'est-à-dire que le passage cobaye-poule-

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 422.

cobaye maintient une virulence constante à la fois pour la poule et le cobaye; mais il n'est pas exclu, malgré cela, que les passages répétés par la poule parviennent à redonner à la souche ses caractères d'origine, en lui retirant complètement son pouvoir pathogène pour le rongeur.

Nous avons pu nous demander, en considérant les nombreux insuccès qui ont précédé ces résultats, si nous n'avions pas affaire à un virus latent du cobaye, mis en éveil par les inoculations; soit le virus de la « pneumopathie du cobaye » (P. Lépine et Mlle Sautter), soit un des virus isolés par Pélissier. Cette hypothèse nous semble devoir être éliminée en toute certitude. Pour incriminer un de ces virus, il faudrait admettre qu'il présente des rapports antigéniques avec le virus de Newcastle. D'autre part, nous avons inoculé en même temps plusieurs séries différentes de témoins : liquides embryonnaires normaux, sérum de cheval, ovalbumine, broyat d'encéphale de cobaye normal et enfin virus pestique du porc; nous vaccinons en outre régulièrement des cobayes pour les besoins de ces expériences. Seuls succombent les inoculés de virus de Newcastle.

En conclusion, nous sommes en possession d'une souche de virus de Newcastle régulièrement pathogène pour le cobaye jeune ou adulte; dans le présent, elle ne peut être considérée comme « adaptée » à cet animal; il est possible en effet qu'après quelques passages, le retour à la poule soit nécessaire à sa régénération. Le virus provoque la mort du cobaye, aussi bien par l'inoculation dans l'encéphale que par injection dans les muscles ou dans les cavités séreuses. La symptomatologie paraît strictement encéphalo-médullaire; cependant, les lésions macroscopiques sont limitées au poumon; l'étude histologique n'a pas encore été pratiquée.

L'atténuation progressive par passages dans l'organisme du cobaye permettrait, semble-t-il, d'envisager l'obtention d'un vaccin dénué de pouvoir pathogène pour la poule, en tous points comparable à ceux utilisés contre quelques viroses animales et obtenus par passages sur espèces considérées comme peu réceptives ou même pratiquement réfractaires (peste bovine, peste porcine entre autres). En outre, la transmission au cobaye du virus de Newcastle est susceptible de faciliter certaines recherches sur ses rapports antigéniques avec des virus supposés voisins.

IMMUNOLOGIE. — *Préparation rapide de la toxine tetanique pure.*
Note (*) de MM. **Marcel Raynaud** et **André Turpin**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Description d'une méthode de préparation de la toxine tétanique pure (Rdt 50 %) à partir d'une toxine brute obtenue par extraction des corps microbiens.

(*) Séance du 9 janvier 1956.

Les caractères de la toxine tétanique cristallisée sont connus depuis les travaux de Pillemer ([1]). La préparation est longue et difficile et ne réussit que si la toxine brute de départ a été obtenue sur milieu Mueller-Miller ([2]). A partir des milieux complexes, comme le milieu Prévost-Boorsma ([3]) la technique de Pillmer ne permet d'obtenir que des toxines à 50 % de pureté ([4]). L'extraction de la toxine tétanique à partir des corps microbiens ([5]) fournit une préparation qui contient un nombre d'antigènes beaucoup plus faible que les toxines brutes obtenues par les techniques classiques. Si les corps microbiens sont prélevés en phase exponentielle, ce nombre d'antigènes est réduit à huit, si bien que le fractionnement est beaucoup plus simple.

Nous avons préparé les corps bactériens par culture rapide en sac ou par culture continue anaérobie ([6]). Après trois lavages à l'eau distillée, l'extraction de la toxine a été effectuée à 0° par la solution NaCl M/1, citrate M/10 ([5]). Les extraits bruts ont été précipités par l'acide métaphosphorique à pH 3,5, à —15°, en présence de 23,5 pour 100 de NaCl ([7]). La toxine ainsi précipitée a été fractionnée par le mélange concentré de phosphates 3,5 M mono- et dipotassique de pH 6,8 ([8]). La toxine précipité (à partir d'une solution à 500 UF/ml), entre 1,15 et 1,75 M. Le précipité (P 50) est recueilli par filtration sur papier. Il est ensuite mis en suspension (600 UF pour 1 ml) dans un mélange présentant la composition suivante : acétate de sodium, 0,100 M ; méthanol, 7,5 % ; pH 4,0 (le pH est ajusté par addition d'acide acétique).

On laisse en contact pendant 18 h à —5°. On obtient un résidu insoluble qui est éliminé par centrifugation et une fraction soluble qui contient la toxine (fraction Me). On dialyse la solution de toxine Me (concentration 600 à 1000 UF/ml) contre du sulfate d'ammonium à 0,50 de saturation pendant 5 h à 0°. Il se forme un précipité de toxine qui est recueilli par centrifugation à basse température. On le redissout soit en acétate de Na 0,150 M, soit en glycine 0,1 M de pH 6,8 à la concentration de 500 à 10 000 UF/ml. Le produit obtenu est appelé T-5.

Les caractères des différentes fractions sont résumés dans le tableau.

([1]) *J. Exp. Med.*, 88, 1948, p. 205.

([2]) *J. Immun.*, 50, 1945, p. 377.

([3]) *Ann. Inst. Pasteur*, 63, 1939, p. 600.

([4]) A. Turpin, M. Raynaud et M. Rouyer, *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 299.

([5]) M. Raynaud, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 543; *Ann. Inst. Pasteur*, 80, 1951, p. 356.

([6]) M. Raynaud, A. Turpin, R. Mangalo et B. Bizzini, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 599 et 88, 1955, p. 24.

([7]) M. Raynaud, A. Turpin et L. Nicol, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2122; A. Turpin, M. Raynaud et E. H. Relyveld, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 25.

([8]) Butler et H. Montgomery, *J. Biol. Chem.*, 99, 1933, p. 173.

Fractions.	UF/mg N.	DMM.10⁶/mg N ([a]).	DM 50.10⁶/mg N ([b]).	Nombre de constituants ([c]).
Extrait brut.........	300	6,3	11	8 à 10
M..................	1 310	32	44	4
P 50...............	2 170	52	66	3
Me.................	3 600	80	140	–
T-5................	3 700	83	166	1 (+ 2) (*)

([a]) Souris blanche de 20 g. Durée d'observation : 4 jours.

([b]) Calculée par la méthode des log.-probit.

([c]) Le nombre des constituants est déterminé par la méthode d'Oudin ([9]), technique Oakley ([10]), *voir* ([11]).

(*) Dans ce cas, il existe un constituant nettement prédominant qui est la toxine, comme le montrent les images obtenues à l'équivalence, et deux constituants mineurs qui ne sont bien visibles que pour les fortes concentrations d'antigène.

Le rendement final par rapport à la toxine brute est de 50 %. Les propriétés physicochimiques et immunologiques de cette toxine pure seront décrites ultérieurement.

IMMUNOLOGIE. — *Rôle du calcium dans l'action hémolytique du complément.* Note (*) de M. **Roger Laporte**, Mme **Lucienne Hardré de Looze** et M. **Roger Sillard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Phase préparatoire à l'hémolyse, la fixation stable du premier composant du complément (C′1) sur des érythrocytes sensibilisés s'effectue par l'intermédiaire de Ca^{++}. La liaison calcique peut être rompue par le Complexon III (EDTA) séparant C′1 réactivable par Ca^{++} et les globules sensibilisés intacts. Ca^{++} n'intervient que pour les liaisons de C′1 avec les globules et peut-être le quatrième composant (C′4).

Mayer, Osler, Bier et Heidelberger ([1]) ont établi que le complément n'exerce une action hémolytique sur des érythrocytes (E) sensibilisés par l'anticorps correspondant (EA) que si le milieu contient des ions Ca^{++} et Mg^{++}. Récemment Lévine et ses collaborateurs ([2]) montrèrent que Ca^{++} n'intervient que dans un premier temps pendant lequel s'opère la fixation sur EA des premier (C′1) et quatrième (C′4) composants du complément, tandis que Mg^{++} agit dans un deuxième temps : fixation sur le complexe EA — C′1 C′4 de C′2 puis de C′3 qui déclenche l'hémolyse ([3]).

([9]) *Ann. Inst. Pasteur*, 75, 1948, p. 30 et 109.

([10]) *J. Path. Bact.*, 65, 1953, p. 49.

([11]) E. H. Relyveld, A. Turpin, A. Lafaille, C. Paris et M. Raynaud, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 301.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

([1]) *J. Exp. Med.*, 84, 1946, p. 535.

([2]) *J. Immunol.*, 73, 1954, p. 426, 435 et 443.

([3]) Nous adoptons les dénominations couramment utilisées de C′1, C′2, C′3 et C′4 pour les quatre composants du complément (C′).

Des recherches antérieures ([4]), ([5]), nous ont conduits à considérer la forme active de C′1 se fixant en premier sur EA, comme un complexe protéido-calcique dont la dissociation, d'ailleurs reversible, entrave au départ le processus hémolytique.

L'objet de ce travail est d'établir que le calcium est l'agent de liaison entre C′1 et EA. Les techniques utilisées ont été celles décrites dans notre travail précédent ([5]); toutefois, la préparation par dialyse ou dilution des deux chaînons du complément de cobaye : le moyen (C′1, C′3) et le terminal (C′2, C′4, C′3) était précédée de l'élimination de C′3 par le zymozan puis de C′4 par l'hydrazine; les deux chaînons ainsi préparés ne contenaient donc plus respectivement que C′1 et C′2. On a utilisé dans toutes les expériences de l'eau physiologique tamponnée et magnésiée ([1]) additionnée en outre de 1 °/₀₀ de gélatine dont l'effet est de protéger les réactifs, surtout C′1 isolé, contre une dénaturation occasionnelle.

Nous avons d'abord vérifié que par simple mélange du chaînon moyen ne contenant que C′1 avec des érythrocytes sensibilisés (EA) la fixation de C′1 sur EA s'opère très vite (5 à 10 mn à 37°) et est très stable, résistant à plusieurs lavages ultérieurs. Les globules EA ayant fixé C′1 sont hémolysés si l'on ajoute un mélange de chaînon terminal (C′2) et de sérum inactivé (C′3 et C′4). mélange qui est sans action sur EA seul. La baisse d'activité de C′1 consécutive à sa fixation sur EA et à trois lavages peut être évaluée par le pourcentage de diminution de l'hémolyse mesurée au photomètre après action du mélange apportant C′2, C′3 et C′4. Variable suivant les préparations et la qualité des réactifs, cette baisse n'excède généralement pas 10 à 15 %.

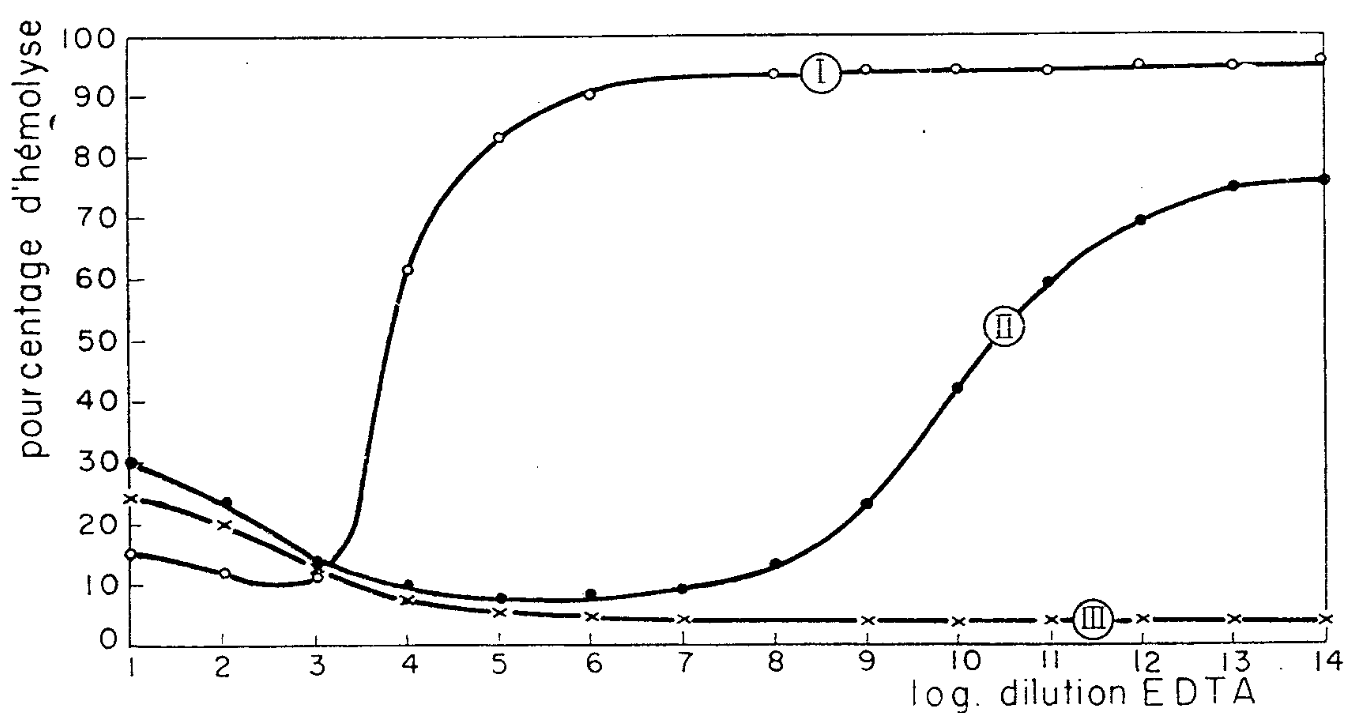
Le rôle d'agent de liaison de Ca^{++} dans la formation du complexe stable EA-C′1 peut être mis en lumière de deux façons. Tout d'abord cette formation ne s'effectue que si C′1 est sous sa forme active, vraisemblablement un complexe protéido-calcique. Il a été vu ([5]) que, stable en eau distillée, C′1 mis en solution dans l'eau salée ne contenant pas de calcium s'inactive rapidement à 37° sous l'action de ClNa ionisé qui par déplacement ou tout autre mécanisme bloque le calcium de C′1. Des globules EA traités 10 mn à 37° par une solution de C′1 préalablement inactivée en eau salée ne deviennent pas sensibles à l'action lytique du mélange de chaînon terminal et de sérum inactivé; autrement dit le complexe EA-C′1 ne peut pas se former dans ces conditions. Mais, si après séparation des globules EA non modifiés, on traite le surnageant par $Cl_2Ca (1,5.10^{-4} M)$ le C′1 qu'il contient toujours, puisque ce réactif n'est pas fixé par les globules, récupère en 10 mn à 37° la plus grande partie de son activité et devient alors capable de se fixer sur de nouveaux globules EA ajoutés dans la suite. C'est donc que C′1 dont le calcium est

---

([4]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 820.
([5]) *Ann. Institut Pasteur*, 89, 1955, p. 16.

déplacé ou bloqué ne peut plus se combiner avec EA aussi longtemps que Ca^{++}, élément de liaison, n'a pas repris son état initial.

Le rôle de Ca^{++} peut être démontré d'une manière plus nette en dissociant un complexe EA - C′1 déjà formé, par l'action d'un réactif s'unissant énergiquement au calcium, tel le citrate de Na ou mieux le sel disodique de l'éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) ([6]). L'expérience comprend deux temps. Le premier est représenté sur la figure : dans des tubes contenant un nombre constant de globules sensibilisés ayant fixé C′1 et lavés (EA - C′1), on ajoute EDTA à concentration en progression géométrique décroissante de raison 1/2 et de premier terme 5.10^{-3} M. Le mélange est fait à la température de 1°.



Puis, soit immédiatement (courbe I), soit après avoir laissé agir EDTA pendant 10 mn à 1° (courbe II), on ajoute un volume fixe de sérum inactivé et de chaînon terminal dilués. On porte en ordonnée les pourcentages de globules lysés après un séjour de 45 mn à 37° et, en abscisse, le logarithme du degré de dilution (inverse de la concentration). Une troisième courbe représente l'action hémolytique de EDTA agissant seul pendant le même temps à 37°. On voit avec évidence que l'action de EDTA bloquant Ca^{++}, et entravant de ce fait l'hémolyse, est progressive dans le temps : les concentrations minima inhibitrices étant respectivement $1{,}5.10^{-3}$ M et $2{,}5.10^{-4}$ M après 0 et 10 mn d'action. L'expérience montre que 10 mn est le temps optimum après lequel l'action de EDTA ne progresse plus. Dans un deuxième temps on traite pendant 10 mn à 0° des globules EA - C′1 par EDTA à cette concentration de $2{,}5.10^{-4}$ M qui, dans ce cas, inhibe au maximum l'hémolyse mais est inactive si l'on supprime le temps d'action préalable; on sépare ensuite par

([6]) On sait que EDTA, ou mieux Na_2 EDTA ou encore Complexon III forme avec le calcium un complexe Na_2 — Ca — EDTA du type appelé « chélate », soluble et chimiquement très stable.

centrifugation les globules du surnageant. Il est alors aisé de constater que les globules sont revenus à l'état EA, c'est-à-dire capables d'être lysés par le complément entier (C' 1, C' 2, C' 3, C' 4) mais non par le mélange ne contenant que C' 2, C' 3 et C' 4. D'autre part, le surnageant séparé des globules contient bien C' 1 libéré par l'action de EDTA ([7]). En effet, l'addition de Cl_2Ca à concentration convenable (10^{-3} M) rétablit la propriété de fixation du C' 1 sur de nouveaux globules EA ajoutés à la suite, redonnant alors naissance au complexe initial. Ce phénomène de dissociation par EDTA a été étudié quantitativement par mesure photométrique de l'hémolyse. On a constaté que le pourcentage de récupération de C' 1 déplacé par EDTA et réactivé par Ca^{++} est autour de 90 %. Les globules EA séparés du complexe récupèrent généralement toute leur sensibilité initiale au complément entier.

Nous avons ensuite observé que EDTA bloquant Ca^{++} ne paraît intervenir qu'au stade d'action de C' 1 seul et non à celui des trois autres composants. Si en effet, l'action inhibitrice de EDTA agissant sur le complément entier n'atteint aussi son maximum qu'après un temps de contact suffisant (précédant l'addition des globules sensibilisés) il n'en est pas de même pour le complément débarrassé de C' 1. Ainsi, les résultats permettant d'établir la courbe I sont identiques que EDTA ait eu ou non le temps d'agir au préalable sur le mélange apportant les trois composants C' 4, C' 2 et C' 3. Si donc Ca^{++} intervient après la fixation de C' 1 sur EA, il apparaît que c'est encore dans l'établissement d'une liaison de C' 1 avec un autre élément (qui ne pourrait être que C' 4 d'après les expériences de Lévine).

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

([7]) Il est probable que EDTA forme avec C' 1 par l'intermédiaire de Ca^{++} lié un nouveau chélate dissocié par des ions Ca^{++} libres en redonnant C' 1 et Na_2 — Ca — EDTA.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géologie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Albert Michel-Lévy*.

En première ligne	M. JEAN PIVETEAU.
En deuxième ligne ex-æquo, *et par ordre alphabétique*	MM. CAMILLE ARAMBOURG. ANDRÉ DEMAY. JEAN ORCEL. JEAN WYART.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 20 m

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 JANVIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Les fonctions quasi analytiques.* Note de M. **Arnaud Denjoy.**

Démonstration d'énoncés généraux contenus dans la Note de l'auteur aux *Comptes rendus* en date du 19 décembre 1921.

I. Dans ma Note du 19 décembre 1921 ([1]) j'énonçais ce théorème. Si la fonction $f(x)$ s'annule avec toutes ses dérivées pour $t=0$ et $t=1$, et si, M_n désignant le maximum de $|f^{(n)}(x)|$ sur l'intervalle (0, 1), l'inégalité $M_n^{1/n} < 1/\psi'(n)$ est vérifiée avec une fonction $\psi(n)$ croissant indéfiniment avec n, il s'ensuit que $f(x)$ est identiquement nul.

Je considérais la fonction entière $P(\omega)=\int_0^1 f(x)e^{\omega x}\,dx$, donnant lieu, si $\omega = re^{i\alpha} = \omega' + i\omega''$, à l'inégalité $|P(\omega)| < [r\psi'(n)]^{-n}e^{\omega'}$, quel que soit n. En reliant n, puis ω', à r par les conditions $r = e/\psi'(n)$ et $\omega' = n/2$, je définissais une courbe C sur laquelle et à gauche de laquelle $P(\omega)$ tend vers zéro, tandis qu'à droite de C, $|P(\omega)| < e^{\omega'}$.

S'il existe alors une fonction $\lambda(\omega)$, régulière pour $\omega' > 0$ et telle que, moyennant $H(\omega) = e^{-\omega\lambda^{s}(\omega)}$, $P(\omega)H^{\sigma}(\omega)$ tend vers zéro, indépendamment de $\sigma > 0$, sur et à droite de C, pour ω infini, le raisonnement de Phragmen et Lindelöf montre que le dernier produit prenant à droite de C son module maximum sur C, $P(\omega)$ est borné dans tout le plan, donc identiquement nul. Par suite $f(x) \equiv 0$.

Dans ma Note j'appliquais ces idées au cas $1/\psi'(n) = n\log n$, donc $\psi(n) = \log_2 n$, avec $\lambda(\omega) = \log\omega$. Mais pour élever la borne $n\log n$ de $M_n^{1/n}$, ou plutôt pour la diversifier en la

---

([1]) *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 1320.

libérant de toute hypothèse d'expression formelle, j'avais conçu et j'annonçais dans ma Note le principe d'un raisonnement fondé sur l'évaluation des fonctions entières $E(x)$ à coefficients réels positifs. Dans ma Thèse (1909, *voir* A.M., I p. 89-95) ([2]), j'avais établi les formules dans des conditions laissant à $E(x)$ la possibilité de larges fluctuations dans l'allure de sa croissance. Je viens de développer cette démonstration, ce que j'avais jadis renoncé à faire. Car le succès fulgurant des recherches greffées par Carleman sur mes résultats et aboutissant par d'autres voies à la solution de toutes les questions posées dans ma Note semblait ôter de son utilité à l'étude poursuivie de mon point de vue initial.

Si l'ordre de $M_n^{1/n} < 1/\psi'(n)$ augmente, la divergence de la série $\Sigma\psi'(n)$ est plus lente. Il en est ainsi de la croissance de $\psi(n)$, contrairement de la décroissance à zéro de $\psi'(n)$. La courbe C se rapproche de l'axe imaginaire. La fonction $\lambda(\omega)$ doit croître plus lentement, pour que $H(\omega)$ demeure infini sur C. Je liais ψ et λ en posant $\psi(x) = \log\lambda(x)$. [J'ai à tort écrit : $\log\lambda(\log x)$]. Pour assurer l'estimation aisée, avec l'analyticité, de $\lambda(x)$ pour $\omega' > 0$, je prenais pour λ l'inverse de la fonction entière $E(x) = \Sigma e^{-A_p} x^p$, soumise aux conditions suivantes (A.M., p. 90-91) :

1° A_p ou $A(p)$ est deux fois dérivable, $A'(p)$ croissant indéfiniment avec p, $A''(p)$ tendant vers zéro;

2° *Condition* (R) ***de régularité*** *: si* $(p_1 - p)^2 A''(p)$ *est borné,* $A''(p_1)/A''(p)$ *tend vers* 1, pour p infini.

Je dirai que $E(x)$ appartient à l'espèce (R).

(R) entraîne une régularité locale, pour $E(x)$ et $\psi'(n)$, mais est compatible avec une grande diversité d'ensemble.

La condition (R) convenant à des fonctions aussi bien d'ordre nul (plus rapides que $e^{\log^2 x}$) et de tout ordre infini, implique : $\lim A''_p/A'^2_p = 0$ (AM, p. 108-111), inutile ici, et $p^2 A''_p$ infini avec p (AM, p. 111-112).

Soient $E(y) = x$, x et y étant d'abord réels positifs. $s = s(x)$ étant à moins d'une unité près le rang du terme maximum $T(y)$ de $E(y)$ (AM., p. 93) :

$E(y) = \sqrt{2\pi/A''_s}\, T(y)[1 + o(1)]$, avec $\log T(y) = sA'_s - A_s$, $\log y = A'_s$.

Assimilons $\log x$ à $sA' - A_s$ $\left[\log 1/\sqrt{A''_s}\right.$ est inférieur à $\log s$; or, $\left.\log T(y) = \int_{s_0}^{s} sA''_s\, ds \gg \int_{s_0}^{s} ds/s\right]$. Ayant $dx/x = sA''_s\, ds$ et $A''_s\, ds = dy/y$, nous trouvons : $dy/(y\, dx) = [x s(x)]^{-1}$, résultant d'ailleurs de $E'(y) \sim E(y) s(x)/y$.

Si donc $E(e^{\psi(n)}) = n$: $\psi'(n) = [ns(n)]^{-1}$ et $r = ens(n)$. Notons cette conséquence : $s(r) > s(n)$.

Passons à $\lambda(\omega)$. D'après Wiman, et la condition (R) confirme ce résultat,

---

([2]) Je désigne par les initiales A. M. complétées par les chiffres I ou II, le recueil « Articles et Mémoires » reproduisant photographiquement mes diverses contributions aux périodiques indépendants des Académies.

$E(\rho e^{i\theta}) = E(\rho) e^{is\theta}[1 + o(1)]$, s étant le rang de $T(\rho)$, pourvu du moins que $\theta\sqrt{A''_s}$ soit infiniment petit, en particulier si $s\theta$ est borné. Si donc $\lambda(\omega) = \rho e^{i\theta}$ et $E(\lambda) = \omega = r e^{i\alpha} = \omega' + i\omega''$ ($|\alpha| < \pi/2$), on trouve $\rho = \lambda[r + o(r)]$ et $\theta = \alpha s(r) + o(1)$. Donc, $\lambda(r)$ étant pour $\lambda[r + o(r)]$:

$$-\log H(\omega) = \omega\lambda^{\delta}(\omega) = (\omega' + i\omega'')\lambda^{\delta}(r)\left[1 + \frac{i\alpha\delta + io(1)}{s(r)}\right],$$

La partie réelle de $-\lambda^{-\delta}(r)\log H(\omega)$ est $\omega' - \omega''\alpha\,\delta/s(r) > \omega' - \pi\,\delta r[2s(n)]^{-1}$. Or, sur C,

$$\omega' = \frac{n}{2} = \frac{r}{2es(n)} > r[2es(r)]^{-1}.$$

Si donc $\delta < 1/(2e\pi)$, on trouve $\log|H(\omega)| < -(1/2)\omega'\lambda^{\delta}(r)$, sur C et à droite de C. Donc $\lambda(r)$ étant infini avec r, $P(\omega)H^{\sigma}(\omega)$ tend vers zéro à droite de C pour ω infini, quel que soit $\sigma > 0$; $P(\omega)$ et $f(x)$ sont identiquement nuls.

Exemple. — $A_p = k^{-1} p \log_q p$ ($q \geqq 1$). Donc

$$A'_p = k^{-1}\log_q p + (k\log p \ldots \log_{q-1} p)^{-1}$$
$$\log n = sA'_s - A_s = s(k\log s \ldots \log_{q-1} s)^{-1},$$

d'où

$$s = s(n) \sim k\log n \ldots \log_q n,$$

$$\frac{1}{\psi'(n)} = n\,s(n) = kn\log n \ldots \log_q n,$$

$$\psi(n) = \left(\frac{1}{k}\right)\log_{q+1} n, \qquad \lambda(\omega) = \frac{1}{k}\log_q \omega = \frac{1}{k}\log_q r\left[1 + \frac{i\alpha + io(1)}{s(r)}\right]$$

La courbe C est $\omega' = r[2ek\log r \ldots \log_q r]^{-1} = r/[2es(r)]$.

Observations. 1° Dans la démonstration précédente, $s(x)$ est pris dans deux sens différents.

1° le sens correct : $s(x)$ est défini par $A'_s = \log y$, et alors

$$\log T(y) = s(x)A'[s(x)] - A[s(x)].$$

C'est dans ce sens que $\theta = \alpha/s(r)$.

2° le sens altéré : celui de $s'(x)$ défini par $\log x = s'A'(s') - A(s')$ avec

$$\log x = \log E(y) = \log T(y) + \log\frac{\sqrt{2\pi}}{A''[s(x)]} + o(1).$$

Et $\psi'(n) = ns'(n)$, $r = ens'(n)$, avec $\omega' = n/2 = r[2es'(n)]^{-1}$ pour définir C.

On pourrait remarquer que $sA'_s - A_s$ croissant avec s, il s'ensuit $s'(x) > s(x)$ et en conséquence $r > ens(n)$. Mais il nous suffit d'avoir $r > n$ [puisque $s'(n)$ est infiniment grand avec n] pour en conclure $s(r) > s(n)$, seule inégalité nécessaire à la démonstration.

2° L'hypothèse que $m\psi'(n) = h$ [soit $m = hns(n)$; $h > 1$, donc $s(m) > s(n)$] entraîne $n = m^2\psi'(m)h_1$ [soit $ns(m) = h_1 m$] ou $s(m)/s(n) = hh_1$, peut résulter des conditions de $E(x)$. Elle ne nous a pas été nécessaire. $s(r) > s(n)$ (r remplaçant m) nous a suffi.

Une fonction $\psi'(n)$ étant déduite d'une fonction entière $E(x)$ de l'espèce (R), la condition $|f^{(n)}(x)| < 1/\psi'(n)$, indépendamment de x et de n, est suffisante pour que les hypothèses $f^{(n)}(0) = f^{(n)}(1) = 0$ pour tout $n > 0$ entraînent $f(x) = 0$ identiquement. Y a-t-il une réciproque à cette proposition ?

Soit X_n, avec $X_0 = 1$, une suite telle que, de toute fonction $f(x)$ de la classe (X_n), [c'est-à-dire vérifiant sur un intervalle les inégalités $|f^{(n)}(x)| \leqq X_n$] et s'annulant avec toutes ses dérivées en un point de l'intervalle, on puisse déduire une fonction de (X_n) définie sur (0, 1) et vérifiant $f^{(n)}(0) = f^{(n)}(1) = 0$. La classe (X_n) est quasi-analytique si la fonction transformée, et solidairement la première, sont identiquement nulles.

Dans son livre, *Les fonctions quasi-analytiques*, T. Carleman montre que pour une telle fonction la suite $M_n = \max|f^{(n)}(x)|$ $(0 < x < 1)$, avec $M_0 = 1$, vérifie certaines relations (C). Par exemple, posons $M_n^{1/(n+1)} = \nu = \nu_n$ et soit $\mu = \mu_n$ l'entier défini par $(\mu!)^{1/(\mu-1)} \leqq \nu < (\mu+1)^{1/\mu}$. Pour $p \leqq \mu_n$, $M_{n+p}^{n+1} > M_n^{n+p}$; pour $p > \mu_n$, $M_{n+p} > p!\, M_n$ (p. 15 et 22). Si $n' > n$, de telles relations limitent inférieurement $M_{n'}$ connaissant M_n, et supérieurement M_n connaissant $M_{n'}$. Nous dirons qu'une suite X_n (substituée à M_n) vérifiant les conditions (C) est *normale*.

On peut supposer que la suite X_n est normale. Sinon, à la première valeur X_p irrégulière, X_p étant trop faible par rapport à certains X_n antérieurs, on peut réduire ceux-ci aux maximums que $|f^{(n)}(x)|$ ne peut pas dépasser si $|f^{(p)}(x)| < X_p$. L'opération peut se répéter une infinité de fois, les valeurs limites X'_n obtenues pour chacun des X_n forment une suite normale $X'_n \leqq X_n$ telle que $|f^{(n)}| < X'_n$ équivaut à $|f^{(n)}| < X_n$, chaque fois que $f^{(n)}(0) = f^{(n)}(1) = 0$ pour tout n.

Cela étant, si une suite normale X_n caractérise une classe quasi-analytique, existe-t-il nécessairement, liée à une fonction $E(x)$ de (R), une fonction $\psi'(n)$ vérifiant $1/\psi'(n) \geqq X_n^{1/n}$ ou $s_n > (1/n) X_n^{1/n} = z_n$? Je soumets la question au lecteur.

On peut se proposer d'approcher supérieurement et au plus près z_n par une suite s_n, en construisant la fonction $A''(p)$ conforme aux conditions exigées. k et ε étant positifs, l'hypothèse $|A''_{p_1}/A''_p - 1| < \varepsilon$ pour $(p_1 - p)\sqrt{A''_p} < k$ suggère la considération de deux fonctions élémentaires η (selon le signe + ou —) prenant pour $p = \alpha$ la valeur $A''_\alpha = \beta$ (AM.I, p. 48-56, particulièrement p. 54-55). Si $0 < \theta < 1$, $\eta(p) = \beta\left[1 \pm (\varepsilon\sqrt{\beta}/k)(p - \alpha)\right]^{-2}$ donne pour $p_1 = p + \theta k\sqrt{\eta_p}$: $\eta_{p_1} = \eta_p(1 \pm \theta\varepsilon)^{-2}$.

Si l'entier α reçoit une suite infinie de valeurs, β, ε, $1/k$ devront tendre vers 0. Pour simplifier, faisons $k\varepsilon = 1$ et remplaçons ε par $\sqrt{\varepsilon}$. Nous avons deux fonctions.

$\eta(p) = \varepsilon^{-2}(\gamma + p)^{-2}$ et $\eta(p) = \varepsilon^{-2}(\delta - p)^{-2}$ avec $\gamma = 1/(\varepsilon\sqrt{\beta}) - \alpha$ et $\delta = 1/(\varepsilon\sqrt{\beta}) + \alpha$.

$A''(p)$ coïncidera avec des fonctions successives η_p [sans discontinuité de $A''(p)$] de l'une ou l'autre sorte, correspondant à des ε décroissants, et de façon que A''_p tende vers 0, $A'(p)$ étant infiniment grand. Avec la première sorte, ε restant fixe, A''_p décroît de façon que A'_p reste fini. Avec la seconde, A''_p peut croître jusqu'à ε^{-2} au moins. On règle l'alternance

comme il est dit dans ma Thèse (AM, p. 48-51). Si $s(n)=\alpha$, $s(n')=\alpha'$:

$$\log n' - \log n = \int_{\alpha}^{\alpha'} s\eta(s)\,ds = \varepsilon^{-2}\left[\frac{\gamma}{\gamma+s}+\log(\gamma+s)\right]_{\alpha}^{\alpha'} \quad \text{ou} \quad \varepsilon^{-2}\left[\frac{\delta}{\delta-s}+\log(\delta-s)\right]_{\alpha}^{\alpha'}$$

Quelle que soit la suite $n_m (m=1, 2)$ on pourra faire en sorte que $1/\psi'(n) > n^{1+1/m}$ pour des valeurs de $n > n_m$ (en conservant longtemps la première forme). Par exemple, si $n_m = m^{2m}$, on peut avoir une infinité de valeurs de n pour lesquelles $1/\psi'(n) > n\log^2 n$, A'_p étant néanmoins infini avec p.

II. Dans la même Note, je signalais que, pour une fonction s'annulant avec toutes ses dérivées à l'origine, la série $\Sigma M_n^{-1/n}$ peut converger aussi lentement qu'on le veut, et à titre d'exemple je citais (en rectifiant les fautes typographiques) la suite des fonctions $u_p(x)$ définies pour $p \geqq 1$ par $u_0(x)=x$, $u_{p+1}(x)=e^{-u_p^{-1}(x)}$.

Voici comment se déroulent les calculs.

Le point x où le maximum $\alpha_{p,n}^{-n}=M_{p,n}$ de $|u_p^{(n)}(x)|$ sur le segment $(0, 1)$ est atteint, tend vers zéro quand n croît. Car sur tout intervalle $(\varepsilon, 1)$ $(0<\varepsilon<1)$, $u_p(x)$ est analytique et le maximum $M_{p,n}(\varepsilon)$ relatif à cet intervalle $(\varepsilon, 1)$ est inférieur à $[k_p(\varepsilon)n]^n$, k_p étant indépendant de n. Or, p étant donné, $(kn)^n$ est surpassé par $M_{p,n}$ au moins pour une infinité de valeurs de n, quel que soit k invariable.

Nous trouvons :

$$u'_p(x)=u_p(x)\frac{u'_{p-1}}{u^2_{p-1}}, \qquad \text{donc} \quad u'_p(x)=\frac{u_p}{u_{p-1}\,u_{p-2}\ldots u_1 x^2}.$$

$$u''_p(x)=\frac{u_p}{u_{p-1}\ldots u_1x^2}\left(\frac{u'_p}{u_p}-\frac{u'_{p-1}}{u_{p-1}}-\ldots-\frac{u'_1}{u_1}-\frac{2}{x}\right)$$

$$=\frac{u_p}{u^2_{p-1}\ldots u^2_1 x^4}[1-u_{p-1}-u_{p-1}u_{p-2}-\ldots-(u_{p-1}\ldots u_1)-2u_{p-1}\ldots u_1 x].$$

La parenthèse est $1-\varepsilon_{p,1}u_{p-1}$, $\varepsilon_{p,1}$ étant borné par une constante arithmétique. De proche en proche, on obtient

$$u_p^{(n)}(x)=\frac{u_p}{(u_{p-1}\ldots u_1x^2)^n}(1-\varepsilon_{p,n}u_{p-1})=A_{p,n}(x)\,B_{p,n}(x)$$

$|\varepsilon_{p,n}|$ est borné indépendamment de x (et aussi de p), mais non pas évidemment de n. Si l'on regarde comme négligeable le facteur $B_{p,n}(x)=1-\varepsilon_{p,n}u_{p-1}$, le maximum $M_{p,n}$ correspond au maximum $\mu_{p,n}$ de $A_{p,n}(x)$ (p et n donnés, x variable), atteint pour

$$\frac{u'_p}{u_p}-n\left(\frac{u'_{p-1}}{u_{p-1}}+\ldots+\frac{u'_1}{u_1}+\frac{2}{x}\right)=0$$

ou

$$u_{p-1}^{-1}-n(1-u_{p-2}-u_{p-2}u_{p-3}-\ldots-2u_{p-1}\ldots u_1x)=0$$

donc sensiblement $n=u_{p-1}^{-1}$. Pour cette valeur de n,

$$\beta_{p,n}=\sqrt[n]{\mu_{p,n}}=u_p^{\frac{1}{n}}(u_{p-1}\ldots u_1x^2)^{-1}=e^{-1}n\log n\ldots\log_{p-2}n\log^2_{p-1}n.$$

Pour s'assurer que $\beta_{p,n}$ n'excède pas $\alpha_{p,n}$ (tout au moins pour p et n croissants, concernant le facteur initial e^{-1}), il suffit de constater que

$$|\mathrm{B}_{p,n}(x)| < 1 + nu_{p-1}e^{n\varepsilon(n)},$$

$\varepsilon(n)$, indépendant de p et de x, tendant vers zéro quand n croît.

Je laisse au lecteur le soin de cette vérification qui ne présente aucun aléa.

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie du Col de Tende et de ses abords.*

Note de MM. **Paul Fallot** et **Marcel Lanteaume**.

Nous avons décrit les imbrications affectant la zone du Flysch de Tende dans la vallée du Rio Freddo et établi que l'on retrouve les principales d'entre elles au revers Nord-Est du massif de la Cima dell'Abisso [1].

Le bord frontal de l'écaille I se poursuit en Italie, des témoins du Fort Haut de Tende à la crête du Gias del Moret dominant le Valle S. Lorenzo, aux abords de Limonetto, puis aux Becs Matlas et Baral, et plus loin vers le Nord où nous ne l'avons pas étudiée.

Sous ce front, le Flysch noir du versant sud du Col de Tende, qui règne à l'Ouest jusqu'aux Forts Morgon et Pernante, offre les apparences d'une série en place. Mais il n'en est rien et les coupes des deux tunnels superposés du Col de Tende (tunnel routier point haut à 1340 m, tunnel ferroviaire, point haut à 1040 m) ont apporté, dès 1899, des données qui vont orienter notre interprétation.

La crête frontière traversée par ces souterrains s'articule à l'Ouest avec un contrefort de la Cima dell'Abisso.

Séparée, en Italie, de l'arête du Monte del Chiamossero par le bassin de réception et le haut vallon du Rio Prati della Chiesa, elle s'allonge en direction de l'Est-Nord-Est, jalonnée par le Fort de Giaure, la Cime de Salante (2175 m), le Fort Pernante, les témoins du Col de Tende, pour se poursuivre ensuite par la Cime du Bec vers le Marguareis.

Cette crête, de la Cima dell'Abisso à celle de Salante, est principalement formée par le Permien. Dès l'Est de cette dernière, apparaissent le Trias inférieur (grès et pélites), une étroite et irrégulière lame écrasée de Trias moyen directement suivi par le Sénonien puis, au Col 2075, par le Flysch noir qui s'étend jusqu'au Col de Tende et au-delà.

Selon une intersection oblique orientée au Sud-Est dans les pentes méridionales de la crête, la série secondaire se complète localement de minces lentilles de Jurassique, puis, sur le Sénonien, de restes lenticulaires de Lutétien.

---

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 30 et 311.

Ces deux derniers termes s'observent jusqu'au bas du versant où le Sénonien est extraordinairement replissé (Bregatin). Le Crétacé supérieur y repose sur les grès verts, le Néocomien et le Jurassique affleurant au fond de la vallée de la Roya, en aval du portail sud du tunnel routier. C'est dans et sous leur masse que passe, jusqu'à 2 km plus au Sud, le tronçon sud du tunnel de la voie ferrée.

Si, dans ces parties basses, la succession des assises est normale, dans le versant, les rapports du Flysch noir et du Sénonien avec leur substratum offrent tous les caractères de contacts mécaniques : effilement et laminage obliques du Trias et du Jurassique sous le Sénonien à l'Ouest du Fort Morgon d'une part; amincissement local du Crétacé supérieur et disposition lenticulaire du Lutétien sous le Flysch, d'autre part. Mlle Faure-Muret avait déjà noté ces anomalies en 1952 (²).

En théorie, le repos du Flysch sur des termes stratigraphiques variés pourrait être attribué à une disposition transgressive. Toutefois le liséré régulier de Lutétien basal qui devrait alors exister manque, ou, lorsque cet Éocène moyen est conservé il est réduit à des lentilles et recouvert obliquement par le Flysch noir.

Nous limitant pour le moment aux données géologiques de surface, gagnons le revers Nord du Col de Tende vers la P^ta^ Bussaia. Ce petit sommet (2101 m) se prolonge au Nord de la Cime de Salante par un épaulement escarpé, portant la cote 1894 qui domine le haut Rio Prati della Chiesa.

Du Sud au Nord on y observe d'abord, en contact normal avec le Permien, le Werfénien pendant à 70° au Nord, puis du Muschelkalk, du calcaire jurassique et du Néocomien très disloqués, enfin du Sénonien qui est en continuité avec celui du Col 2075 et forme une bande écrasée en direction de l'Ouest, vers le haut bassin du Rio Prati della Chiesa où il se coince.

Cette bande, très redressée, forme un étroit synclinal dont le flanc Nord repose, par du Néocomien, sur du Jurassique à pendage Sud culminant à la cote 2101. La partie septentrionale du massif cote 1894 est formée, elle, d'un synclinal de Jurassique à cœur de Nummulitique, couché vers le Sud. Nous n'avons pas trouvé trace de Sénonien dans ce pli alors que le Malm de 2101 en est surmonté.

Considérons maintenant le Flysch noir du Fort de Pernantes. Depuis le col 2075 on suit vers le Nord, en Italie, son contact avec le Sénonien dans le haut Vallone Salanto. Puis il vient s'appuyer contre le Jurassique renversé de l'éperon de Bussaia qu'il contourne vers le Nord pour se poursuivre au Nord de la vallée des Prati della Chiesa et s'appliquer direc-

(²) A. Faure-Muret, *Mém. du Serv. de la Carte géol. de Fr.*, 1954 (sous presse).

tement, sans intercalation de Sénonien ou de Lutétien, contre le Jurassique de l'éperon coté 1925 du Monte del Chiamossero. Plus au Nord, enfin, quand le Lutétien est conservé, il témoigne d'écrasements qui ont totalement dilacéré ses Foraminifères.

Les rapports du Flysch noir avec le pli couché de la Pa Bussaia, qu'il tronque et enveloppe, obligent à admettre que sa masse a joué un rôle tectonique indépendant car elle n'a pu arriver dans sa position actuelle qu'après que se soit formé le synclinal de la Pa Bussaia.

Ainsi trouve-t-on dans ces parages la confirmation de l'hypothèse à laquelle avait conduit l'étude du versant français. Le Flysch est ici en contact mécanique avec son substratum. Il forme une unité tectonique relativement indépendante de la série secondaire.

Quelle fut l'ampleur de son mouvement et que se passe-t-il sous la crête frontière ? Les deux tunnels apportent à cet égard des données qu'il faut interpréter d'après les profils relevés par Baldacci et Franchi, lors de leur percement ([3]).

Les souterrains presque superposés et parallèles sont tracés en direction Nord-Sud. Ils font un angle obtus avec la direction générale du pendage, indiquée par les intersections de l'imbrication du Fort Haut et qui est Est-Nord-Est.

Ils révèlent, du Sud au Nord, l'existence d'un anticlinal de Jurassique légèrement déversé au Sud contre du Sénonien et qui, surbaissé, a un cœur de Permien et de Gneiss, coupé par une grande fracture remplie de cargneules et de gneiss broyé, dont le plan pend au Nord.

La retombée septentrionale du pli comporte, en profondeur, du Jurassique directement suivi de Lutétien puis de Flysch, alors qu'en surface du Sénonien en position anormale s'associe à la série.

Les tunnels révèlent à partir du Nummulitique l'anomalie qui, sans eux, eut passé inaperçue. En effet, après avoir coupé 150 m de Flysch, le plus inférieur traverse une énorme masse de gypses et cargneules, pareillement coupée 300 m plus haut par le tunnel routier et cette masse supporte ensuite le Flysch du versant sud du col, Flysch qui, très replissé, pend au Nord. Le Jurassique chevauchant est recoupé par le tunnel inférieur environ 1500 m au Nord de l'aplomb de la frontière.

Ainsi le Flysch noir du versant français du Col de Tende emballe-t-il une grande loupe de Trias qui affleure en un seul petit pointement, mais qui le divise intérieurement en deux ensembles, l'un autochtone, réduit, et peut-être discontinu latéralement, l'autre, puissant de 5-600 m, chevauchant la série en place.

([3]) L. Baldacci et S. Franchi, *Bol. R. Comitato geologico d'Italia*, 31, 1900, p. 33-87, Tav. II-IV.

Un profil passant par le Fort Haut selon la ligne de plus grande pente du Jurassique charrié, c'est-à-dire à 50° du tracé des tunnels, montre que l'écaille du Fort Haut, les écailles II, peut-être III et certainement IV (Mont Bertrand-Cime du Bec) qui la surmontent viennent s'insérer vers le Vallone de la Perla sous le bord de la série du Marguareis. L'ampleur du charriage de l'imbrication calcaire du Fort Haut — d'ailleurs localement affectée d'écaillages ou d'accidents de détail — est certainement supérieure à 5 ou 6 km. A cette valeur s'ajoute le chevauchement des cargneules et du Flysch qu'elles supportent, chevauchement qui est lui-même d'une ampleur minimum de 2 km.

A ne considérer que lui, ce dernier accident divisant la masse apparemment unique du Flysch subordonné à l'écaille du Fort Haut confirme l'hypothèse, basée, sur l'observation en surface, d'une indépendance tectonique du Flysch noir entre l'Ouest de l'entrée du tunnel routier et la Pa Bussaia. Cette indépendance s'accompagne donc : 1° de décollements selon la surface de contact du Sénonien avec son substratum; 2° de la suppression mécanique d'une grande partie du Jurassique entre le Nord de Bregatin et la Pa Bussaia; 3° d'écrasements et de décollements importants ayant joué dans le complexe triasique normalement superposé au Permien de Giaure-Salante et qui, initialement puissant de près de 150 m, se trouve réduit tantôt à son seul Werfénien basal, tantôt à quelques bancs dolomitiques disloqués.

Le dédoublement du Flysch noir du versant français du Col de Tende n'a pas été observé en surface vers l'Est, dans les pentes du Fort Taborde qui dominent le bassin de réception de la Roya.

Une imbrication de la série autochtone apparaît toutefois plus au Sud-Est où, mise en évidence par la gorge du Rio Freddo en amont de la Pie, elle fournit un terme de comparaison utilisable.

Dans cette région, le Lutétien autochtone forme une barre abaissée des hautes parois fortifiées de la cote 1744 vers la cote 1304 qui domine la Pie. Mais, 1 km à l'Ouest de ce point, la barre se dédouble et sur son Nummulitique, complété de Priabonien, repose, par l'intermédiaire de 10 à 40 m de Sénonien, une nouvelle barre identique qui va relayer la première par le Castel du Four jusqu'au fond de la vallée du Rio Freddo puis, vers le Sud jusqu'au Mont Bergiorin qui domine Tende.

Au versant gauche de la vallée et en contre-bas de cette falaise continue, l'on retrouve la suite de la barre 1744-1304 réduite à deux coins fichés dans le Sénonien, bien visibles jusqu'au ravin de Mérignan où le contact anormal se perd dans le Sénonien.

Il apparaît donc dans l'autochtone une petite imbrication locale, longue de 3 km environ. Vers l'Ouest, en direction des tunnels de Tende, le Sénonien chevauchant perd son complément Lutétien et vient se coincer dans le

Flysch noir du Sud-Est du Fort Pépin où il disparaît sous de vastes masses de Flysch glissé. Cette disposition laisse à penser que le contact anormal, visible à l'Est où il juxtapose du Sénonien à du Flysch noir, doit se continuer vers l'Ouest sur une certaine distance, mais invisible parce qu'il joue uniquement dans le Flysch noir. Or il n'y a que 4 km entre l'accident des tunnels et la partie observable de celui du Val Frei.

La vraisemblance d'une liaison formelle entre eux est toutefois faible, car rien dans les rapports du Flysch et du Sénonien ne laisse prévoir comment des cargneules du Trias peuvent venir se substituer plus à l'Ouest à ce dernier.

Ces deux dislocations de l'autochtone ne sont pas les seules de la région et l'un de nous en décrira une autre — pareillement sans Trias — dans la région comprise entre la Brigue et le Massif de la Marta.

La présence des cargneules donne donc un caractère particulier au chevauchement profond du Col de Tende. Si des paquets d'un tel Trias existent localement à la base des écailles I et IV ils n'y sont qu'à l'état de minces lames. La coupe des tunnels en révèle une masse énorme, hors de proportion avec l'importance des cargneules que l'on connaît en place à la base de la série secondaire. Cette accumulation ne peut s'expliquer que par un transport et une accumulation mécanique impliquant un déplacement supérieur aux évaluations basées sur les seules données structurales.

Quoi qu'il en soit de ce problème particulier, les observations résumées ici montrent :

1° Que le Flysch noir du Fort Pernante qui forme la base des témoins du Fort Haut est, ici, tectoniquement indépendant de son substratum, au moins jusqu'au revers Est du Monte del Chiamossero;

2° Que le dédoublement mécanique observé dans le Flysch du versant Sud du Col de Tende, loin d'être localisé aux abords des tunnels, pourrait bien s'étendre à de plus vastes régions où le Flysch noir, apparemment autochtone, serait en réalité et pour une large part décollé.

PHOTOCHIMIE. — *Contributions à la photochimie de l'ozone : le domaine spectral actif dans la production de l'ozone.* Note (*) de MM. **Émile Briner** et **Albert Münzhuber.**

La formation de l'ozone par l'action des radiations sur l'oxygène comporte bien des points importants sur lesquels on est insuffisamment fixé. Telle est notamment la région spectrale active pour la formation de l'ozone ; sa connaissance présente en effet un intérêt, non seulement pratique, mais aussi théorique,

(*) Séance du 23 janvier 1956.

car elle peut fournir des indications sur le mécanisme du processus photochimique. De fait, le problème posé aux expérimentateurs se ramène à la question de savoir s'il existe une longueur d'onde limite au-dessus de laquelle les radiations ne sont plus productives d'ozone, et, dans l'affirmative, où se situe cette limite.

Il nous paraît nécessaire tout d'abord de mentionner quelques données bibliographiques (1) auxquelles nous aurons à nous reporter par la suite. Les recherches étendues faites par E. Warburg (2) sont tout spécialement à rappeler, car elles ont souvent servi de bases de discussion (3). Cet auteur a étudié la formation d'ozone qu'il obtient en soumettant aux raies d'étincelles 2070 et 2530 Å du zinc l'oxygène sous des pressions élevées (50-400 atm), la compression ayant pour but d'augmenter la concentration de O_2 et par conséquent l'absorption de la lumière par le gaz. Selon Warburg, l'ozone se forme, dans le cas de la radiation 2070 Å, à partir des atomes O normaux issus de la dissociation de O_2, et dans le cas de 2530 Å, par des chocs moléculaire. Il est à remarquer que dans ces recherches il n'est pas question d'une limite supérieure de longueur d'onde. Plus tard, on admit (4) que le dissociation photochimique de O_2 aboutit à deux atomes O, dont l'un est normal, l'autre activé. Le quantum est alors beaucoup plus élevé; c'est celui de la longueur d'onde $\lambda = 1750$ Å, limite de convergence des bandes de Schumann-Runge et début d'une forte bande d'absorption continue. Se fondant sur ces données, des auteurs ont envisagé que ce sont les radiations de $\lambda < 1750$ Å qui jouent le rôle essentiel dans la production de l'ozone. Dans leur étude, E. Briner et H. Karbassi (5) ont soumis à l'action d'une lampe à arc au mercure ou à celle des étincelles du zinc, l'oxygène soit sous pression, soit à l'état liquide (6), la concentration de l'oxygène étant alors 800 fois celle du gaz à la température et à la pression ordinaires. En interposant, sur le trajet de la lumière, un filtre approprié ils ont pu conclure que l'ozone produit dans leurs essais devait être attribué aux radiations de $\lambda < 2200$ Å. Notons encore l'opinion de Ch. Fabry (7), selon laquelle la limite supérieure de longueur d'onde efficace se trouve entre 2 000 et 2 500 Å.

Dans nos recherches (8) nous avons eu recours, comme source de lumière ultraviolette,

---

(1) Des bibliographies plus détaillées sont exposées dans les Mémoires E. Briner et H. Karbassi, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 1945, p. 1014 et E. Briner et A. Münzhuber, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1955, p. 1994.

(2) *Sb. Preuss. Akad.*, 1911, p. 746; 1912, p. 216; 1913, p. 644; 1914, p. 872; *Z. Elektrochemie*, **26**, 1920, p. 56; **27**, 1921, p. 133.

(3) Leurs résultats se trouvent d'ailleurs reproduits dans la plupart des ouvrages de photochimie, notamment : K. Bonhöffer et P. Harteck, *Grundlagen der Photochemie*, 1933; A. Berthoud, *Photochimie*, Paris, 1928; M. Déribéré, *Les applications pratiques des rayons ultraviolets*, Paris, 1947.

(4) Notamment G. Herzberg, *Z. Physik. Chem.* (B), **4**, 1929, p. 223.

(5) *Helv. Chim. Acta*, **28**, 1945, p. 496; **28**, 1945, p. 1 014.

(6) L'oxygène liquide était contenu dans une éprouvette Dewar en quartz, l'ensemble donnant lieu à une forte bande d'absorption continue, couvrant tout l'ultraviolet en dessous de 2600 Å.

(7) *L'oxygène atmosphérique*, Paris 1950.

(8) Pour tout ce qui concerne leur partie expérimentale, *voir* pour plus de détails A. Münzhuber et E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1955, p. 1977; E. Briner et A. Münzhuber, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1955, p. 1994.

à des lampes à vapeur de mercure ([9]) — elle émettent un spectre d'arc — ou à une lampe à hydrogène — elle émet un spectre continu de l'ultraviolet ([10]). De plus, nous avons tiré un grand parti de trois filtres — désignés par WG 7, WG 8 et WG 10 ([11]) — dont nous avons déterminé les courbes de transmission.

Nous exposons ci-après quelques-uns des principaux résultats des essais faits, soit sur l'oxygène gazeux, soit sur l'oxygène liquide. Voici tout d'abord, à titre d'exemple de la méthode déductive suivie ([12]), les constatations faites en soumettant l'oxygène gazeux à l'action d'une lampe à mercure à faible pression. Les quantités d'ozone dosées étant toujours rapportées à celles obtenues dans les déterminations sans interposition de filtre, nous avons trouvé que : l'interposition du WG 7 a annulé la production d'ozone; celle de WG 8 l'a réduite à moins de 2 %, et celle de WG 10 à moins de 4 %.

De ces mesures nous tirons les déductions suivantes : Si la radiation 2536,5 Å — raie de résonance du mercure —, de beaucoup la plus intense des raies d'arc de ce métal, était productive d'ozone, une part importante de l'ozone de l'essai sans interposition de filtre lui reviendrait et cette production n'aurait pas été annulée par l'interposition de WG 7, qui transmet 50 % de la lumière de la région 2500-2550 Å, ou fortement réduite par l'interposition de WG 8 ou WG 10, qui transmettent plus de 90 % de la lumière de cette région. D'autre part, les minimes quantités d'ozone des essais avec interposition de WG 8 et WG 10 sont bien en rapport avec les faibles transmissions mesurées pour ces deux filtres dans la région 2000-2100 Å.

Nous avons procédé à de nombreuses déterminations en soumettant l'oxygène liquide à l'action des différentes lampes au mercure et à la lampe à hydrogène. Les avantages que nous avons reconnus à cette méthode de travail sont les suivants : les concentrations élevées de l'oxygène ainsi réalisées, non seulement accroissent l'absorption de la lumière, mais encore accélèrent fortement la vitesse de formation de l'ozone; l'ozone produit à l'état liquide, se mélangeant à l'oxygène liquide, est constamment soustrait à la destruction thermique, ce qui permet d'opérer avec des lampes puissantes; enfin le maintien de la température à —183°C s'est montré également un facteur favorable.

Aux données recueillies dans ces essais nous avons appliqué le raisonnement déductif déjà utilisé plus haut; les résultats ont été semblables.

Ainsi aux questions posées au début nous pouvons répondre, d'après

---

([9]) Fournies par la maison Hewittic, S. A. R. L. Suresne (Seine).

([10]) Pour la plupart des mesures nous avons utilisé un spectrographe à optique de quartz; mais pour la région inférieure à 2000 Å, les mesures ont été faites, avec le concours du Professeur E. Miescher, dans le Laboratoire de physique spectrale de l'Université de Bâle, à l'aide d'un spectrographe à réseaux.

([11]) Fournies par la maison Schott et Gen., Mayence et Jena.

([12]) Pour tout ce qui concerne cette partie de notre travail, *voir* E. Briner et A. Münzhuber, *loc. cit.*

l'ensemble de nos recherches, qu'il existe une limite supérieure de longueur d'onde active dans la formation de l'ozone, et qu'elle se trouve dans la région de 2000-2100 Å [13], ou dans le voisinage de celle-ci, les filtres employés n'étant pas assez sélectifs pour permettre plus de précision.

Quant à la participation des radiations de $\lambda < 1750$ Å aux productions considérables d'ozone constatées dans nos essais effectués à l'aide des lampes à mercure, nous pensons qu'elle doit être négligeable. En effet, dans le spectre d'arc du mercure, la seule radiation entrant en ligne de compte est celle de $\lambda = 1648,9$ Å [14], et pour cet ultraviolet lointain, les parois de quartz et les couches d'air sont complètement opaques aux radiations qui doivent les traverser pour parvenir à l'oxygène. Ce sont donc les radiations de longueur comprises entre 1750 et 2000-2100 Å qui sont responsables de l'ozone formé [15]; la condition d'absorption est alors assurée par les bandes de l'oxygène (bandes de Schumann-Runge et autres), ces bandes s'élargissant sous l'effet de la compression et devenant, dans le cas de l'oxygène liquide, la forte bande continue signalée plus hant.

Mais les radiations de $\lambda < 1750$ Å agiront avec une grande efficacité si elles peuvent parvenir à l'oxygène sans être trop atténuées. L'absorption est en effet particulièrement favorable du fait de la bande continue, débutant à 1750 Å et s'étendant jusqu'à 1150 Å; son intensité est telle qu'une forte absorption peut être atteinte, même si l'oxygène se trouve à des pressions minimes. Ces conditions ont été réalisées notamment par des expérimentateurs qui ont utilisé dans leurs appareils des fenêtres de fluorine [16] ou des parois de quartz très minces [17]; elles le sont aussi dans la haute atmosphère (au-dessus de 40-50 km) où parviennent les radiations solaires de faible longueur d'onde.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie :

— le Volume 28, 1re série, des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des sciences naturelles;

— une médaille en bronze à l'effigie de M. **Georges Mouriquand**, gravée par Cl. Linossier.

---

(13) Dans une autre Note nous envisagerons un processus photochimique pouvant répondre à cette limite, et nous indiquerons les rendements énergétiques de production d'ozone que nous avons mesurés.

(14) Elle figure dans la liste établie par Lyman, voir *Handbuch der Specktroscopie de Kayser-Konen*, 7, p. 678.

(15) Nous comptons revenir ultérieurement sur ce point.

(16) W. E. Vaughan et W. A. Noyes, *J. Americ. chem. Soc.*, 52, 1930, p. 559.

(17) A. Eucken et F. Patat, *Z. Physikal. Chem.*, (B), 33, 1936, p. 459.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de **Jacques Nicolle** intitulé : *La symétrie dans la nature et les travaux des hommes*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **Maurice Fréchet** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Les mathématiques et le concret* (¹). Il a réuni dans cet Ouvrage à peu près tout ce qu'il a écrit *pour le grand public*. Sont ainsi étudiés : les fondements des mathématiques, la philosophie des sciences, les principes du calcul des Probabilités, l'enseignement et les applications de la Statistique mathématique et enfin l'utilité de ces disciplines dans les Sciences humaines. Suivent des réflexions sur les activités diverses et les intéressantes idées mathématiques d un naturaliste célèbre et d'un homme politique moins connu qu'il ne méritait. L'Ouvrage se termine par un Appendice plus technique mais portant encore sur des sujets susceptibles d'intéresser un esprit à tendance philosophique.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Roger Heim** : *Union internationale des sciences biologiques. XIIe Assemblée générale. Rome, avril* 1955.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Géologie, en remplacement de M. *Albert Michel-Lévy*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1ᵉʳ tour	2ᵉ tour	3ᵉ tour
Nombre de votants	72	72	71
	Nombre de suffrages		
M. Jean Piveteau	25	33	38
M. Camille Arambourg	22	25	30
M. Jean Wyart	21	13	3
M. André Demay	3		
M. Jean Orcel	1	1	

M. **Jean Piveteau** ayant obtenu la majorité des suffrages est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

(¹) In-16 jésus, 438 pages, Les Presses universitaires de France, 1955. (Un volume de la Collection « Philosophie de la Matière » dirigée par Raymond Bayer).

DÉSIGNATIONS.

M. **Louis de Broglie** est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès mondial** que tiendra l'**Alliance française** à Paris, les 27 et 28 mars 1956.

CORRESPONDANCE.

Le Président de la **Société des Amis d'André-Marie Ampère** adresse des remercîments pour la subvention qui a été accordée à cette Société.

M. **Jean-Lucien Andrieux** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Maurice Gignoux*.

L'Académie est informée de l'organisation, par la Section de Milan de la **Société Italienne de Biologie expérimentale**, d'un *Symposium international sur le diencéphale*, qui se tiendra à Milan, du 3 au 5 mai 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Union internationale de physique pure et appliquée. Institut international du froid. *Conférence de physique des basses températures. Paris*, 2-8 *septembre* 1955.

2° République libanaise. Ministère des travaux publics. *Carte pluviométrique du Liban au* 1/200 000ᵉ *avec aperçu sur les facteurs du climat.*

3° National Institute of Oceanography, Wormley. *Annual report of the National Oceanographic Council*. 1954-1955.

4° Académie des sciences de Biélorussie. Institut des sciences géologiques. *Paleontologia i Stratigrafia BSSR*. Sbornik 1.

5° Bureau des recherches géologiques et géophysiques. *Prospection gravimétrique du Bassin parisien. Carte des anomalies de Bouguer* au 1/200 000ᵉ. Nᵒˢ 5-10, *Maubeuge, Mézières;* nᵒ 16, *Paris;* nᵒ 17, *Châlons;* nᵒ 23, *Alençon;* nᵒ 24, *Chartres;* nᵒ 25, *Melun;* nᵒ 26, *Troyes;* nᵒ 32, *Tours;* nᵒ 33, *Orléans;* nᵒ 39, *Châteauroux;* nᵒ 40, *Bourges*.

6° Bureau des recherches géologiques, géophysiques et minières. *Carte gravimétrique de la France. Carte des anomalies de Bouguer*, au 1/200 000ᵉ. Nᵒˢ 2, 3,

4, *Dunkerque, Boulogne, Lille;* n° 8, *Abbeville;* n° 9, *Amiens;* n° 14, *Caen;* n° 15, *Rouen.*

7° Services culturels de l'Ambassade de France, Mayence. *Informations scientifiques résumées. Allemagne de l'Ouest. Nov.-Déc.* 1955.

Il signale également des feuillets polycopiés : *Analyse du rapport d'activité de la « Deutsche Forschungsgemeinschaft » pour l'année* 1954-1955.

ALGÈBRE. — *Sur quelques décompositions des groupoïdes.* Note de **M. Gabriel Thierrin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Décompositions d'un groupoïde en réunion de groupoïdes disjoints possédant certaines propriétés. Un groupoïde est un ensemble muni d'une opération univoque.

1. Un groupoïde est dit *g-indécomposable*, s'il n'est d'aucune manière réunion de plusieurs sous-groupoïdes disjoints. En particulier, tout groupoïde g-indécomposable ne contient pas de sous-groupoïde premier véritable, car le complément d'un sous-groupoïde premier véritable est un sous-groupoïde. (Rappelons qu'un sous-groupoïde S d'un groupoïde G est premier, si la relation $xy \in S$ entraîne : l'un au moins des deux facteurs x, y appartenant à S.)

Théorème 1. — *Tout groupoïde* G *est d'une manière unique réunion de groupoïdes g-indécomposables disjoints. De plus, les groupoïdes de cette décomposition sont les sous-groupoïdes g-indécomposables maximaux de G* [1].

Soit E l'ensemble des équivalences R de G ayant la propriété suivante : la relation $a \equiv b$ (R) entraîne $ab \equiv a$ (R). L'ensemble E n'est pas vide, car l'équivalence universelle appartient à E. D'autre part, l'intersection R^* de toutes les équivalences $R \in E$ est encore une équivalence appartenant à E et toute classe H mod R^* est un groupoïde. Le groupoïde H est g-indécomposable. En effet, dans le cas contraire, H serait réunion de plusieurs groupoïdes disjoints H_i et la partition de G, formée des groupoïdes H_i et, s'il en existe, des classes mod R^* distinctes de H, serait une équivalence $R \in E$, avec $R \subset R^*$, ce qui est impossible. A toute décomposition de G en réunion de groupoïdes disjoints correspond une équivalence $R \in E$. Si $R^* \subset R$, une classe K de R au moins contient plusieurs classes de R^* et K n'est pas g-indécomposable. Par conséquent, G est d'une manière unique réunion de groupoïdes g-indécomposables disjoints, ces groupoïdes étant les classes mod R^*. Appelons Δ cette décomposition. La seconde partie du théorème découle de la propriété suivante : tout sous-groupoïde S de G non contenu dans un groupoïde de Δ n'est pas g-indécomposable,

---

(1) Ce théorème est une généralisation de théorèmes de décomposition que nous avons établis antérieurement pour certaines classes de demi-groupes. Cf. *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1335.

car S est réunion des sous-groupoïdes formés des intersections de S avec les groupoïdes de Δ ayant des éléments communs avec S.

Théorème 2. — *Tout sous-groupoïde premier* P *d'un groupoïde* G *est réunion de sous-groupoïdes g-indécomposables maximaux de* G.

Si $P \subset G$, l'équivalence répartissant G en les deux classes P et $G - P$ est une équivalence $R \in E$, car $G - P$ est un sous-groupoïde de G. Comme $R^* \subseteq R$, P est réunion de classes mod R^*, donc de sous-groupoïdes g-indécomposables maximaux de G.

Théorème 3. — *Tout demi-groupe g-indécomposable* D, *possédant un élément neutre à droite e, est un groupe.*

L'ensemble D_1 des éléments x de D tels qu'il existe x' vérifiant $xx' = e$ est un sous-demi-groupe de D. Si D n'est pas un groupe, l'ensemble $D_2 = D - D_1$ n'est pas vide et D_2 est aussi un sous-demi-groupe de D. Par conséquent, D n'est pas g-indécomposable, contre l'hypothèse.

Remarquons qu'un groupe n'est pas nécessairement g-indécomposable, comme le montre l'exemple du groupe additif des nombres entiers.

Tout demi-groupe D, tel que pour tout couple d'éléments $a, b \in D$, il existe des entiers positifs m et n tels que l'on ait $a^m = b^n$, est g-indécomposable, c'est immédiat. Si le demi-groupe D est fortement réversible (en particulier abélien), cette condition suffisante pour que D soit g-indécomposable est aussi nécessaire (cf. *loc. cit.*, 1, th. 3).

2. T. Tamura et N. Kimura ([2]) ont établi un théorème de décomposition des demi-groupes qui s'étend facilement aux groupoïdes. Nous 'énoncerons de la manière suivante :

Théorème 4. — *Tout groupoïde* G *est réunion de groupoïdes disjoints de manière telle que l'équivalence* ρ^* *correspondant à cette décomposition a les propriétés suivantes : l'équivalence* ρ^* *est régulière, le groupoïde-quotient* $T = G/\rho^*$ *est un demi-treillis homomorphe à* G *et tout demi-treillis homomorphe à* G *est homomorphe à* T.

La démonstration de ce théorème découle des considérations suivantes. Soit Γ l'ensemble des équivalences régulières ρ de G telles que la relation $a \equiv b(\rho)$ entraîne $ab \equiv a(\rho)$, et que l'on ait $x(yz) \equiv (xy)z(\rho)$, $xy \equiv yx(\rho)$, quels que soient $x, y, z \in G$. L'ensemble Γ n'est pas vide, car l'équivalence universelle appartient à Γ. D'autre part, l'intersection ρ^* de toutes les équivalences $\rho \in \Gamma$ est une équivalence appartenant à Γ et le groupoïde-quotient $T = G/\rho^*$ est un demi-treillis.

Théorème 5. — *Il y a correspondance biunivoque entre les idéaux premiers de* G *et les idéaux premiers de* T.

Si P est un idéal premier de G, P est réunion de classes mod ρ^*. En effet, si $P \subset G$, l'équivalence répartissant G en les deux classes P et $G - P$ est une

([2]) *Kodai Math. Sem. Rep.*, 1954, n° 4, p. 109-112.

équivalence $\rho \in \Gamma$ et l'on a $\rho^\star \leqq \rho$. Par conséquent, l'ensemble des éléments de T correspondant aux classes de P est un idéal premier de T. Inversement, si T_1 est un idéal premier de T, l'ensemble des éléments de G qui ont pour image un élément de T_1 forme évidemment un idéal premier de G.

D'après T. Tamura et N. Kimura, appelons groupoïde *s-indécomposable* un groupoïde tel que le demi-treillis formé d'un seul élément est le seul demi-treillis qui lui soit homomorphe. Un groupoïde g-indécomposable est évidemment s-indécomposable.

THÉORÈME 6. — *Pour qu'un groupoïde* G *soit s-indécomposable, il faut et il suffit qu'il ne contienne pas d'idéal premier véritable.*

La démonstration découle du théorème 5 et du fait qu'un demi-treillis sans idéal premier véritable se réduit à un seul élément. (En effet, soit D un demi-treillis sans idéal premier véritable et soit $a \in D$. Si $aD \subset D$ et si $b \in D - aD$, l'ensemble X des éléments x tels que $xD \cap b = \emptyset$ est un idéal premier véritable de D contre l'hypothèse. Donc $aD = D$, quel que soit $a \in D$ et D est un groupe formé d'un seul élément.)

ALGÈBRE. — *Sur deux propriétés des polynomes.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit un polynome de degré n

(1) $$f(z) = z^n + a_1 z^{n-1} + \ldots + a_{n-1} z + a_n \qquad (a_n \neq 0)$$

Nous supposerons dans tout ce qui suit

(2) $$\sigma = \sum_{k=2}^{n} |a_k| > 1.$$

I. *Nous allons montrer que dans cette hypothèse, si*

(3) $$|a_1| > 2\sqrt{\sigma},$$

alors le polynome $f(z)$ possède toujours un zéro et un seul dans la circonférence d'équation

(4) $$|a_1 + z| \leqq \sqrt{\sigma}.$$

Considérons la matrice A d'ordre n, de forme classique, dont les valeurs caractéristiques sont égales aux zéros de $f(z)$ et envisageons la matrice d'ordre n

$$H = C^{-1} A C$$

où $C = (c_i \delta_{ij})$, les c_i étant des constantes positives et δ_{ij} le symbole de Kronecker.

La matrice H a pour valeurs caractéristiques celles de A : elles sont donc égales aux zéros de $f(z)$. La forme de la matrice H montre immédiatement que ses valeurs caractéristiques se situent dans le domaine (D) formé par la réunion des circonférences d'équations.

$$\text{(D)}\quad \begin{cases} |z| \leqq \max \dfrac{c_k}{c_{k-1}} & k=2,3,\ldots n \\ |z+a_1| \leqq |a_n|\dfrac{c_1}{c_n}+\ldots+|a_2|\dfrac{c_{n-1}}{c_n}. \end{cases}$$

Posons $c_1=c_2=\ldots=c_{n-1}=1$, $c_n>1$, le domaine (D) est alors défini par l'ensemble des circonférences

$$(5)\quad \begin{cases} |z| \leqq c_n, \\ |z+a_1| \leqq \dfrac{\sigma}{c_n}. \end{cases}$$

Ces deux circonférences n'auront pas de points communs, si l'on choisit c_n de manière que

$$(6)\quad |a_1| > c_n + \frac{\sigma}{c_n}$$

et, d'après un théorème de M. A. Brauer, la circonférence

$$|z+a_1| \leqq \frac{\sigma}{c_n}$$

contiendra alors un zéro et un seul de $f(z)$.

La valeur minimum du membre de droite de l'inégalité (6) est obtenue en posant

$$c_n = \sqrt{\sigma} > 1.$$

Dans ces conditions, si

$$(7)\quad |a_1| > 2\sqrt{\sigma},$$

le domaine (D) des zéros de $f(z)$ sera formé par les deux circonférences, sans points communs,

$$(8)\quad \begin{cases} |z| \leqq \sqrt{\sigma}, \\ |z+a_1| \leqq \sqrt{\sigma}, \end{cases}$$

la seconde contenant un zéro et un seul de $f(z)$. La propriété est donc établie.

D'autre part, la région du plan où se situent les autres zéros de $f(z)$ est celle commune au domaine $|z| \leqq \sqrt{\sigma}$, et au domaine (D'), classique, défini par la réunion des circonférences d'équations

$$(9)\quad (\text{D}')\begin{cases} |z| \leqq 1, \\ |z+a_1| \leqq \sigma. \end{cases}$$

II. *La condition* (2) ($\sigma>1$) *étant toujours supposée satisfaite, nous allons*

montrer que si

$$|a_1| > 1 + \sigma > 2\sqrt{\sigma} \tag{10}$$

le polynome $f(z)$ qui a alors $n-1$ zéros dans le cercle-unité, possède de plus un zéro de module plus grand que 1 qui est situé dans le cercle de centre $-a_1$ et de rayon unité.

Revenons au domaine (D) défini par les inégalités (5). Si (6) est satisfaite, nous avons vu que $f(z)$ possédait $n-1$ zéros dans le cercle d'équation

$$|z| \leqq c_n$$

et un zéro dans la circonférence

$$|z + a_1| \leqq \frac{\sigma}{c_n}.$$

Posons maintenant $c_n = \sigma > 1$, alors

$$c_n + \frac{\sigma}{c_n} = 1 + \sigma < |a_1|.$$

Avec ce choix de c_n, il apparaît que les zéros de $f(z)$ se situent dans le domaine (D_1) formé par les deux circonférences, sans points communs

$$|z| \leqq \sigma,$$
$$|z + a_1| \leqq 1.$$

Or les zéros de $f(z)$ se situent également dans le domaine (D′) défini par les inégalités (9), constitué, en raison de (10) par deux circonférences distinctes; la région commune à (D_1) et (D′) est donc définie par les deux circonférences, sans points communs

$$|z| \leqq 1,$$
$$|z + a_1| \leqq 1,$$

la seconde contenant un zéro et un seul de $f(z)$. La propriété est ainsi établie.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la décomposition spectrale des formes harmoniques.* Note de Mme **Jacqueline Lelong-Ferrand**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans cette Note, j'étudie la croissance des formes différentielles, solutions de $\Delta\varphi + \lambda\varphi = 0$, sur une variété riemannienne complète à courbure bornée, généralisant ainsi, dans une certaine mesure, le théorème classique de Liouville. Les résultats obtenus sont appliqués à l'étude de la décomposition des formes harmoniques sur une variété localement réductible, prolongeant ainsi une étude de A. Lichnérowicz [1].

1. *Croissance des solutions de $\Delta\varphi + \lambda\varphi = 0$ sur une variété complète à courbure bornée.* — X étant une variété complète, orientable, de dimension n et de

[1] *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1634.

classe C^∞, nous désignerons par $r(x)$ la distance du point x de X à un point fixe x_0; et nous poserons $S_R = \{x : r(x) \leq R\}$. A toute forme différentielle φ, de degré p, définie sur X, nous associons les intégrales

$$I(r) = -\int_{S_r} \Delta u\ {}^*1; \qquad J(r) = \int_0^r I(t)\,dt;$$

où $u = |\varphi|^2$ désigne le carré scalaire de φ, et Δ l'opposé du Laplacien ordinaire pour une fonction; ^{*1} est l'élément de volume de X.

Si φ est solution de $\Delta\varphi + \lambda\varphi = 0$ (où $\Delta = d\delta + \delta d$) et si la courbure de X dans une direction de plan quelconque est bornée par k, nous établissons d'abord l'existence d'une constante A, ne dépendant que de n et p, telle que

$$-\Delta u \geq 2(\lambda - Ak)u + \frac{\operatorname{grad}^2 u}{2u},$$

d'où l'on déduit

$$(1) \qquad -\Delta u \geq 2\omega\,|\operatorname{grad} u|$$

dès que $\lambda \geq Ak + \omega^2$.

La fonction continue $r(x)$ n'est pas nécessairement différentiable, mais on peut considérer r comme la limite de ses régularisées, ce qui permet d'appliquer la formule de Green à l'intégrale $I(r)$; et l'on voit ainsi que l'inégalité (1) entraîne $(dJ/dr) > 2\omega J$.

Nons démontrons, d'autre part, que si φ est à croissance exponentielle, c'est-à-dire s'il existe une constante α telle que $|\varphi| < e^{\alpha r}$, alors il existe une constante γ telle que $J < e^{2(\alpha+\gamma)r}$; et si $\varphi \not\equiv 0$ on en déduit $\lambda \leq (\alpha + \gamma)^2 + Ak$.

THÉORÈME 1. — *Si X est une variété complète orientable à courbure bornée, et si r désigne la distance à un point fixe, l'ensemble des valeurs de λ pour lesquelles l'équation $\Delta\varphi + \lambda\varphi = 0$ admet une solution non identiquement nulle satisfaisant à $|\varphi| < e^{\alpha r}$, admet une borne supérieure de la forme* $\alpha^2 + B\alpha + C$ (B, C=const.).

2. *Décomposition des formes.* — Soit Z une variété de classe C^∞ admettant un recouvrement de la forme $X^n \times Y^\nu$, où Y^ν est compacte et orientable. En utilisant les résultats de G. de Rham relatifs aux variétés compactes [2] on voit que le relèvement Φ^{-1} dans $X \times Y$ d'une forme pure quelconque Φ, de type (m, μ), définie sur Z, admet un développement en série de Fourier de la forme

$$(2) \qquad \Phi^{-1} \sim \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \varphi_{k,\alpha}(x) \wedge \psi_{k,\alpha}(y)$$

où $\psi_{k,\alpha}$ désignent les formes fondamentales normalisées de degré μ, solutions de $\Delta\psi = \lambda_k\psi$ sur Y, correspondant aux diverses valeurs propres $\lambda_k (\lambda_k \geq 0)$ pour une métrique riemanienne régulière quelconque donnée sur Y. Les coeffi-

---

(2) *Ann. Univ. Grenoble*, 22, 1946, p. 135-152.

cients $\varphi_{k,\alpha}$ sont des formes différentielles de degré m de X. La série écrite converge en moyenne vers Φ^{-1} si, pour chaque point x de X, $|\Phi|^2$ est sommable sur la feuille Y_x image de $x = \text{const.}$; elle converge uniformément vers Φ^{-1} (x étant fixé) si Φ est de classe C^{2j} avec $j = [\nu/4] + 1$.

3. *Variétés localement réductibles.* — Soit Z une variété localement réductible, c'est-à-dire admettant localement une métrique riemannienne régulière de la forme

$$(3)\quad ds^2 = g_{ij}(x)\,dx^i\,dx^j + h_{\alpha\beta}(y)\,dy^\alpha\,dy^\beta \quad (i, j = 1, 2, \ldots, n;\ \alpha, \beta = 1, 2, \ldots, \nu).$$

Si Z est complète, il en est de même des deux systèmes de feuilles localement définies par $y^\alpha = \text{const.}$ (premier système) et $x^i = \text{const.}$ (deuxième système); et il résulte d'une étude de G. de Rham ([3]) que Z admet un recouvrement isométrique de la forme $X \times Y$, où X [resp. Y] est un recouvrement isométrique de toutes les feuilles du premier [resp. deuxième] système. Nous supposerons ici la variété Y compacte, ce qui est réalisé en particulier si les feuilles du deuxième système définissent une fibration de Z à fibre compacte. Alors la formule de décomposition (2) est applicable. Mais si Φ est solution de $\Delta\Phi = \lambda\Phi$ (λ quelconque) sur Z, fes formes $\varphi_{k,\alpha}$ correspondantes satisfont sur X à $\Delta\varphi_{k,\alpha} = (\lambda + \lambda_k)\varphi_{k,\alpha}$; et si Φ est à croissance exponentielle sur Z, $\varphi_{k,\alpha}$ est à croissance exponentielle sur X, ce qui entraîne $\varphi_{k,\alpha} = 0$ pour k assez grand, si la courbure de Z a été supposée bornée.

D'autre part, l'opérateur Δ respectant le type, toute solution de $\Delta\Phi = \lambda\Phi$ sur Z est somme d'un nombre fini de formes pures solutions de la même équation.

Théorème 2. — *Si* Z *est une variété complète localement réductible, et si les feuilles de l'un des systèmes admettent un recouvrement compact commun, alors toute solution à croissance exponentielle de* $\Delta\Phi = \lambda\Phi$ (donc en particulier, toute forme harmonique bornée) *est la somme d'un nombre fini de produits de formes facteurs, soit*

$$\Phi = \sum_{r=1}^{R} \varphi_r(x) \wedge \psi_r(y).$$

Ce dernier résultat généralise l'un de ceux obtenus par A. Lichnérowicz ([4]) pour les champs harmoniques d'une variété localement réductible fibrée compacte. On peut l'étendre au cas d'une variété Z admettant un recouvrement isométrique de la forme $X \times Y$ où X est complète et Y finie, pourvu que Y vérifie le principe d'unicité et que l'on se limite aux formes Φ satisfaisant à $t\Phi = n\Phi = 0$ sur ∂Z.

([3]) *Comm. Math. Helv.*, **26**, 1952, p. 328-344.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Généralisation d'un théorème de Runge et application à la théorie des espaces fibrés analytiques.* Note de M. **Hans Grauert**, présentée par M. Jacques Hadamard.

La présente Note donne une généralisation du théorème de Runge pour les fonctions holomorphes dont les valeurs sont dans un groupe complexe de Lie. Le théorème principal s'applique à la théorie des espaces fibrés analytiques.

1. Le théorème de Runge a été démontré pour les variétés de Stein par H. Behnke, K. Stein et H. Will (1). Ce théorème est aussi valable pour les espaces analytiques holomorphiquement complets :

Théorème 1. — *Soient* R, $\check{R}$ *des espaces holomorphiquement complets, soit* R *un ouvert de* $\check{R}$ *holomorphiquement expansible à* $\check{R}$. *Alors toute fonction* $f(r)$ *holomorphe dans* R *peut être approchée, uniformément sur tout compact de* R, *par des fonctions holomorphes dans* $\check{R}$.

Rappelons la définition d'un espace holomorphiquement complet (2). Un espace analytique R s'appelle *holomorphiquement complet*, si les conditions suivantes sont remplies:

1° l'ensemble des composantes connexes de R est fini ou dénombrable ;

2° R est K-complet, c'est-à-dire pour tout point $r\in R$ il existe un voisinage $U(r)$ et un nombre fini de fonctions $f_1, \ldots, f_k$ holomorphes dans R, qui définissent une application holomorphe $\tau : R \to C^k$, telle que l'ensemble $\tau^{-1}(z)\cap U(r)$ soit discret dans $U(r)$ pour tout $z\in C^k$;

3° R est holomorphiquement convexe (3).

L'auteur a démontré que tout espace R holomorphiquement complet est une réunion dénombrable de compacts (4) (on utilise seulement les axiomes 1° et 2°). R est dit *holomorphiquement expansible* à un espace analytique $\check{R}$, si tout polyèdre analytique $P\subset R$ peut être déformé dans $\check{R}$ par des espaces holomorphiquement complets (5).

2. Soit L^m un groupe complexe de Lie, de dimension (complexe) m. Une application holomorphe $F(r)$ d'un espace analytique R dans L^m est dite une

(1) H. Behnke et K. Stein, *Nachrichten v. d. Ges. d. Wiss.*, Göttingen, 1, 15, 1939; H. Behnke, *Coll. fonct. de pls. var.*, Bruxelles, 1953; H. Will, *Dissertation Münster* (Westf.) 1952.

(2) *Cf.* H. Grauert, *Math. Ann.* 129, 1955, p. 233-259.

(3) Pour la notion d'espace holomorphiquement convexe, *voir* H. Cartan, *Coll. fonct. de pls. var.*, Bruxelles, 1953, *cf.* spécialement p. 49.

(4) *Cf.* H. Grauert, *loc. cit.* (2).

(5) *Cf.* H. Behnke, *loc. cit.* (1).

fonction holomorphe dans R *à valeurs dans* L^{m}. On dit que $F(r)$ est *holomorphiquement homotope à* $1 \in L^{m}$, s'il existe une famille $F(r, t)$, $t \in I = [0, 1]$, de fonctions holomorphes dans $R \times I$, telle que

$$F(r, 1) \equiv F(r), \qquad F(r, 0) \equiv 1 \in L^{m}.$$

Soient toujours R, $\check{R}$ des espaces analytiques holomorphiquement complets, soit R un ouvert de $\check{R}$ holomorphiquement expansible à $\check{R}$. Alors on peut démontrer :

Théorème 2. — *Toute fonction* $F(r)$ *holomorphe dans* R *à valeurs dans* L^{m}, *qui est holomorphiquement homotope à* $1 \in L^{m}$, *peut être approchée, uniformément sur tout compact de* R, *par des fonctions holomorphes dans* $\check{R}$.

Commençons par remplacer la condition analytique, que $F(r)$ est holomorphiquement homotope à $1 \in L^{m}$, par une condition purement topologique. Nous dirons que $F(r)$ est *brièvement homotope à* 1 dans R, s'il existe une famille $F(r, t)$, $0 \leq t \leq 1$, de fonctions continues dans $R \times I$, à valeurs dans L^{m}, telle qu'on ait $F(r, 1) = F(r)$, $F(r, 0) = 1 \in L^{m}$.

Théorème 3. — *Pour qu'une fonction* $F(r)$ *holomorphe dans* R *à valeurs dans* L^{m} *soit holomorphiquement homotope à* $1 \in L^{m}$, *il faut et il suffit que* $F(r)$ *soit brièvement homotope à* 1.

3. En vue d'obtenir une condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction $F(r)$ holomorphe dans R puisse être approchée par des fonctions $\check{F}(r)$ holomorphes dans $\check{R}$, on a besoin du :

Théorème 4. — *Toute fonction* $S(r)$ *continue à dans* R *valeurs dans* L^{m} *est homotope à une fonction* $F(r)$ *holomorphe dans* R *à valeurs dans* L^{m}.

En utilisant les théorèmes 2, 3, 4 on démontre aussitôt :

Théorème 5. — *Une fonction* $F(r)$ *holomorphe dans* R *à valeurs dans* L^{m} *peut être approchée, uniformément sur tout compact de* R, *par des fonctions* $\check{F}(r)$ *holomorphes dans* $\check{R}$, *si et seulement si* $F(r)$ *peut être approchée uniformément sur tout compact de* R *par des fonctions* $\check{S}(r)$ *continues dans* $\check{R}$.

Évidemment on peut trouver des espaces analytiques R, $\check{R}$ et des fonctions $F(r)$ holomorphes dans R, pour lesquelles la condition du théorème 5 n'est pas remplie.

4. Le théorème 5 permet une application intéressante aux espaces fibrés analytiques. Soit $\{U_i, i \in I\}$ un recouvrement de R par des ouverts U_i, soit $\{V_j, j \in J\}$ un raffinement de $\{U_i, i \in I\}$, et $\sigma : J \to I$ une application, telle que $\overline{V}_j \subset U_{\sigma(j)}$. Dans chaque ouvert $U_{i_1 i_2} = U_{i_1} \cap U_{i_2}$ non vide nous supposons donnée une fonction $F_{i_1 i_2}(r)$ holomorphe à valeurs dans L^{m}, telle que la condition suivante soit remplie :

$$F_{i_1 i_2} \circ F_{i_2 i_3} = F_{i_1 i_3} \qquad (i_1, i_2, i_3 \in I, \circ \text{ désignant la composition dans } L^{m}).$$

Alors on a :

THÉORÈME 6 ([6]). — *Si on peut trouver dans (un voisinage de)* $\overline{V}_j$, $j \in J$, *une fonction continue* $S_j(r)$ *à valeurs dans* L^m, *telle que la relation*

$$F^{\star}_{j_1 j_2} = F_{\sigma(j_1)\sigma(j_2)} = S_{j_1} \circ S_{j_2}^{-1}$$

ait lieu dans (un voisinage de) $\overline{V}_{j_1 j_2} = \overline{V}_{j_1} \cap \overline{V}_{j_2}$, *alors on peut trouver une fonction* F_j, $j \in J$, *holomorphe dans* V_j *à valeurs dans* L^m, *telle que* $F^{\star}_{j_1 j_2} = F_{j_1} \circ F_{j_2}^{-1}$ *dans* $V_{j_1 j_2}$.

Pour démontrer ce théorème on construit d'abord à l'aide du théorème 5 une fonction $\tilde{F}_j$ holomorphe dans V_j, telle que les valeurs de la fonction

$$\tilde{F}_{j_1 j_2} = \tilde{F}_{j_1}^{-1} \circ F^{\star}_{j_1 j_2} \circ \tilde{F}_{j_2}$$

soient situées dans un voisinage W de $1 \in L^m$, où l'on a des coordonnées normales. Alors on peut interpréter les valeurs de $\tilde{F}_{j_1 j_2}$ comme m-uple de nombres complexes et démontrer l'assertion du théorème 6 pour les fonctions de ce genre.

Pour les espaces fibrés analytiques on déduit du théorème 6 :

THÉORÈME 7. — *Soit* (R, T) *un espace fibré analytique, dont la base* R *est un espace analytique holomorphiquement complet, et la fibre* T *est un espace analytique arbitraire, le groupe structural étant un groupe complexe de Lie* ([7]). *Alors pour que* (R, T) *soit holomorphiquement isomorphe au produit* $R \times T$ *il faut et il suffit que* (R, T) *soit topologiquement isomorphe à* $R \times T$.

Avec des méthodes analogues on peut généraliser le théorème 7 en démontrant : *Deux espaces fibrés analytiques* $(R, T)_1$, $(R, T)_2$ *sont holomorphiquement isomorphes si et seulement s'ils sont topologiquement isomorphes.*

On peut présumer que la supposition restrictive concernant le groupe structural n'est pas essentielle. Il est probable qu'on peut modifier le groupe structural, sans changer l'espace fibré analytique (R, T), de manière à obtenir un groupe complexe de Lie.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un nouveau critère de conservation de classe de Baire.* Note de M. **Léon Motchane**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le théorème général sur la conservation de propriétés par convergence simple fournit un nouveau critère de conservation (resp. élévation) de classe de la limite d'une suite de fontions de Baire de classe $\leq \alpha$. Aux fonctions est associée une *suite régulière* des sous-ensembles. Pour qu'il y ait élévation de classe, il faut et il suffit que l'*opération* A appliquée aux sous-ensembles soit non dénombrable.

([6]) Ceci généralise un théorème de H. Cartan (*cf. J. Math.*, 19, 1940, p. 1-26 et *Séminaire H. Cartan*, 1951-1952, Exposé XVII, th. 2), que nous utilisons pour démontrer les théorèmes 3, 4 et 6.

([7]) Dans le cas où le groupe structural est résoluble, le théorème 7 a déjà été établi par J. Frenkel (*Comptes rendus*, 236, 1953, p. 40; *voir* théorème 2), dont les résultats concernent aussi des espaces fibrés dont la base n'est pas un espace holomorphiquement complet (*Comptes rendus*, 241, 1955, p. 16).

On sait que le critère de Lusin de la non-élévation de classe de Baire est difficile à manier dès qu'on aborde des problèmes de *classe effective* $\geqq 4$. Il y aurait intérêt à trouver des méthodes simples. Pour cela, remarquons que la classification de Baire des fonctions repose sur le fait qu'en général, les propriétés topologiques communes à une famille de fonctions ne se conservent pas à la limite par convergence simple. On peut donc considérer cette classification dans le cadre de la théorie générale de conservation des propriétés topologiques et métriques par convergence simple et faire appel à l'un des théorèmes généraux [1] de cette théorie, ce qui conduira à des simplifications notables.

1. Nous considérons des fonctions de Baire numériques définies sur $\mathcal{I}_0$, intervalle $(0, 1)$ du domaine $\mathcal{I}$ des nombres irrationnels, mais les énoncés sont valables pour les fonctions de Baire définies sur un espace métrique à valeur dans un espace métrique complet séparable. Soit pour tout n entier et tout $x \in \mathcal{I}_0$ un sous-ensemble éventuellement vide $e(n, x) \in \mathcal{I}_0$.

DÉFINITION 1. — *On dira qu'une famille de sous-ensemble $e(n, x)$ forme un* système essentiel $\mathcal{E}$ *de $\mathcal{I}_0$ si pour tout $n \in \mathrm{N}$ il existe un sous-ensemble dénombrable des x, $\mathrm{I}_n \subset \mathcal{I}_0$ tel que si l'on pose $\bigcup_{a \in \mathrm{I}_n} e(n, x) = \mathrm{S}(n)$ la réunion $r(n)$ des $e(n, x)$ qui rencontrent $s(n)$ est identique à $\mathcal{I}_0$.*

On dit que $e(n, x)$ est un *ensemble essentiel.*

DÉFINITION 2. — *Toute fonction f est dite* associée *à $\mathcal{E}$ si pour tout n et tout x l'oscillation δ de f vérifie $\delta[f(e(n, x))] \leqq 1/n$.*

DÉFINITION 3. — *On dira qu'une famille $\mathcal{F}$ de fonctions est équi-associée à $\mathcal{E}$ si pour tout $x \in \mathcal{I}_0$, tout $n \in \mathrm{N}$, et tout $f \in \mathcal{F}$ on a $\delta[f(e)] \leqq 1/n$.*

Nous utiliserons la définition suivante [2] d'une fonction de classe α.

DÉFINITION 4. — *On dira que f est de classe α si pour tout n il existe une suite dénombrable d'ensembles deux à deux disjoints $\mathrm{Z}_{i,n}$ de classe α additive telle que $\bigcup_i \mathrm{Z}_{i,n} = \mathcal{I}_0$ et si pour tout i, $\delta[f(\mathrm{Z}_{i,n})] \leqq 1/n$.*

On vérifie sans difficulté que l'ensemble de tous les $\mathrm{Z}_{i,n}$ est un système essentiel $\mathcal{E}$ sur $\mathcal{I}_0$. Les ensembles $\mathrm{Z}_{i,n}$ étant de classe α additive, nous dirons que $\mathcal{E}$ est un *système essentiel de classe α additive*, d'où la

DÉFINITION 5. — *On dira que f est de classe α s'il existe un système essentiel de classe α additive auquel f est associée.*

Le théorème général sur la conservation de propriétés topologiques par convergence simple [*voir* [1], p. 388 et 390] peut être formulé de la façon suivante : *pour qu'un ensemble de fonctions soit fermé par convergence simple relativement à une propriété, il faut et il suffit que la famille des fonctions de cet*

(1) *J. Math. pures et appl.*, 34, 1955, p. 337.

(2) KURATOWSKY, *Top.*, 1, p. 282.

ensemble soit équi-associée au système essentiel qui caractérise cette propriété. Dans le cas où les fonctions f_k sont supposées être de classe $\leqq \alpha$, nous avons le

THÉORÈME A. — *Pour que* $f = \lim f_\alpha$ *soit de classe* $\leqq \alpha$, *il faut et il suffit que la famille* $\{f_\alpha\}$ *soit équi-associée à un système essentiel* $\mathcal{E}$ *de classe* α *additive.*

On définit un *procédé régulier* de construction de la suite $\{\mathcal{E}_k\}$ à partir des $\{f_k\}$ associées terme à terme. On subdivise tout ensemble e_1 en plusieurs ensembles $\{e_2\}$ si et seulement si $\delta[f_2(e_1)] > 1/n$, et l'on pose $e_2 = e_1$ dans le cas contraire. On procède ensuite de même sur les ensembles $e_3, \ldots, e_k, \ldots$. La classe de e_k est celle de f_k : donc ou $\mathrm{cl}\, e_k = \alpha$ pour tout k, ou $\mathrm{cl}\, e_k = \beta_k$ avec $\alpha = \lim \beta_k$. Tout ensemble e_k est *subordonné* à un ensemble $e_{k-1} \in \mathcal{E}_{k-1}$ et peut s'écrire $e_{n_1, n_2, \ldots, n_{k-1}, n_k}$. L'intersection d'une infinité dénombrable $(\mathcal{E}_k)_{k \in \mathrm{N}}$ de systèmes essentiels est par définition la collection de toutes les intersections $\bigcap e_k$ et l'on écrit $\mathcal{E} = \bigcap \mathcal{E}_k$. On voit que $f = \lim f_k$ est *associée* à $\mathcal{E}$. Mais en général $\mathcal{E}$ n'est pas un système essentiel de classe α additive. Si c'est le cas, f est de classe α. Inversement si f est de classe α on montre qu'il existe un système $\mathcal{E}^\star$ de classe α additive auquel f est associée tel que $\mathcal{E}^\star = \bigcap \mathcal{E}_k$ où $\mathrm{cl}\, \mathcal{E}_k = \mathrm{cl}\, f_k \leqq \alpha$ et $\{f_k\}$ et $\{\mathcal{E}_k\}$ sont associées terme à terme. D'où le

THÉORÈME B. — *Pour que* $f = \lim f_k$ *(classe* $f_k \leqq \alpha$ *pour tout* k*) soit de classe* $\leqq \alpha$ *il faut et il suffit qu'il existe une suite de systèmes essentiels* $\{\mathcal{E}_k\}$ *de classe* $\leqq \alpha$ *additive, telle que, pour tout* k, f_k *soit associée à* $\mathcal{E}_k$ *et telle que* $\mathcal{E} = \bigcap \mathcal{E}_k$ *soit un système essentiel de classe* α *additive.*

Il est clair en écrivant $\mathcal{J}_0 = \sum \bigcap_i e_{n_1, \ldots, n_i}$ que $\mathcal{E}$ contient une partition de $\mathcal{J}_0$ obtenu par l'opération A appliquée à un système régulier d'ensembles des $\mathcal{E}_k$. La sommation peut être non dénombrable. On dira qu'une suite $\{\mathcal{E}_k\}$ est *régulière* si pour tout $e \in \mathcal{E} = \bigcap \mathcal{E}_k$ il existe un i et un $e_{n_1, \ldots, n_i} \in \mathcal{E}_i$ contenant e et tels que tous les ensembles subordonnés à $e_{n_1, \ldots, n_i}$ soient obtenus par un *procédé régulier*.

Alors on démontre (en remarquant que pour toute suite *régulière* on peut intervertir les opérations $\sum \bigcap$ et $\bigcap \sum$ qui fournissent à partir d'un certain rang i le même $e \in \mathcal{E}$) le

THÉORÈME C. — *Pour que* $f = \lim f_k$ *(où tout* f_k *est de classe* $\leqq \alpha$, $\alpha > 2$*) soit de classe* $\leqq \alpha$, *il faut et il suffit qu'il existe une* suite régulière *de systèmes essentiels de classe* $\leqq \alpha$ *additive* $\{\mathcal{E}_k\}$ *chaque* f_k *étant pour tout* k *associée à* $\mathcal{E}_k$ *telle que l'opération* A *effectuée sur les ensembles essentiels de la suite soit dénombrable.*

La démonstration ([3]) se fait séparément pour les deux cas : α de première et

---

([3]) *Bul. Sc. Math.*, novembre-décembre 1955.

de deuxième espèce; dans ce dernier cas, on suppose $\mathrm{cl} f_k = \beta_k$ avec $\alpha = \lim \beta_k$; si $\alpha = \alpha^* + 1$, et si $\mathrm{cl} f_k = \alpha$, on obtient un critère simple de conservation de classe.

De ce théorème, on déduit une méthode pour construire une fonction de $\mathrm{cl}(\alpha + 1)$ à partir de celles de classe α.

1° Étant donné f_1 et un $e_{n_1} \in \mathcal{E}_1$ on modifie la valeur de f_1 sur un sous-ensemble $e_{n_2} \in l_{n_1}$ de classe α effective de telle sorte que chaque point de e_{n_2} soit un point de discontinuité de f_1 relativement à e_{n_1}

2° On continue de la sorte en prenant soin de modifier pout tout k aux moins *deux* ensembles e_{n_k} subordonnés aux ensembles $e_{n_{k-1}}$ déjà modifiés La règle précise : appliquer aux cortèges d'indices $n_1, n_2, \ldots, n_i$ qui déterminent les $e_{n_1,\ldots,n_i}$ *modifiés*, la règle R. Baire [4] de façon que l'ensemble des suites infinies d'indices *contienne un ensemble parfait*, ce qui assure la densité topologique de l'ensemble de points communs à une infinité de sous-ensembles « modifiés ». L'opération A est alors non dénombrable et la classe de $f = \lim f_k$ est $\alpha + 1$.

Sur les problèmes analogues il convient de citer le travail de Mlle L. Keldych [5] qui annonce la construction des exemples numériques des classes $\alpha \leqq \omega$. Malheureusement je n'ai pas pu consulter ce travail, ne l'ayant trouvé dans aucune bibliothèque à ma disposition.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les isométries infinitésimales d'une variété finslérienne*. Note de M. **Hassan Akbar-Zadeh**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une isométrie infinitésimale d'un espace de Finsler peut être caractérisée par le fait que ∇_k commute avec la dérivée de Lie correspondante. Étude des collinéations affines.

1. Soit V_n une variété différentiable de dimensions n munie d'une métrique finslérienne C^∞. Un groupe à 1-paramètre de transformation de V_n sur elle-même admettant le générateur infinitésimal ξ est un groupe d'isométrie, si la métrique finslérienne est invariante par ce groupe. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que la dérivée de Lie relativement à ξ du tenseur métrique g_{jk} soit nulle. Cette dérivée de Lie $X g_{jk}$ peut s'écrire [1]

$$X g_{jk} = \eta_{jk} + \eta_{kj}. \tag{1.1}$$

[4] *Acta. Math.*, 32, 1909.
[5] *Travaux de l'Inst. Math. Stekloff*, 1945.

[1] *Cf.* A. Lichnerowicz, *Théories relativistes* ..., Masson, 1955, p. 156.

avec (²)

(1.2) $$\eta_{jk} = \nabla_k \xi_j + \nabla_0 \xi_i A_j{}^i{}_k.$$

THÉORÈME I. — *Pour qu'un groupe à 1-paramètre de transformation de V_n sur elle-même soit un groupe d'isométrie, il faut et il suffit que le tenseur $\eta(\xi)$ du générateur infinitésimal ξ soit antisymétrique.*

On peut alors construire un système de coordonnées locales (x^i) tel que les composantes g_{jk} du tenseur métrique dans ces coordonnées ne dépendent pas de l'une des coordonnées x^1 par exemple. Si l'on se déplace le long d'une géodésique on obtient

$$\frac{dx^k}{ds} \nabla_k \left(\xi_j \frac{dx^j}{ds} \right) = \left(\frac{1}{2} \right) (\eta_{jk} + \eta_{kj}) \frac{dx^j}{ds} \frac{dx^k}{ds} = 0.$$

Il s'ensuit que, la projection du vecteur du champ sur la tangente à la géodésique est constante le long de la géodésique. En particulier si la trajectoire de ξ est la géodésique de l'espace, il s'ensuit que la longueur du vecteur du champ est constante. Dans ce cas l'isométrie engendrée par ξ est une translation.

2. Soit ξ une transformation infinitésimale sur V_n et $t_j{}^i{}_k$ un tenseur quelconque de l'espace, nous obtenons les formules suivantes :

(2.1) $$(\nabla_l X - X \nabla_l)\, t_j{}^i{}_k = - t_j{}^a{}_k X \overset{*}{\Gamma}_a{}^i{}_l + t_a{}^i{}_k X \overset{*}{\Gamma}_j{}^a{}_l + t_j{}^i{}_a X \overset{*}{\Gamma}_k{}^a{}_l + \partial \dot{a}\, t_j{}^i{}_k X \overset{*}{\Gamma}_b{}^a{}_l \dot{x}^b,$$

(2.2) $$(\nabla_{l'} X - X \nabla_{l'})\, t_j{}^i{}_k = - \left(\frac{X \mathcal{L}}{\mathcal{L}} \right) \nabla_{l'} t_j{}^i{}_k + \mathcal{L} (t_h{}^i{}_k X C_j{}^h{}_l + t_j{}^i{}_h X C_k{}^h{}_l - t_j{}^h{}_k X C_h{}^i{}_l),$$

(2.3) $$X \overset{*}{\Gamma}_j{}^i{}_k = \left(\frac{1}{2} \right) g^{ia} (\nabla_k X g_{aj} + \nabla_j X g_{ak} - \nabla_a X g_{jk})$$
$$- C_j{}^i{}_a X \overset{*}{\Gamma}_b{}^a{}_k \dot{x}^b + g^{ia} C_{jkb} X \overset{*}{\Gamma}_c{}^b{}_a \dot{x}^c - C_k{}^i{}_a X \overset{*}{\Gamma}_b{}^a{}_j \dot{x}^b,$$

(2.4) $$\partial_{l'} X t_j{}^i{}_k = X \partial_{l'} t_j{}^i{}_k.$$

Si ξ définit une isométrie infinitésimale, on a d'après (2.3)

(2.5) $$X \overset{*}{\Gamma}_j{}^i{}_k = - C_j{}^i{}_a X \overset{*}{\Gamma}_b{}^a{}_k \dot{x}^b - C_k{}^i{}_a X \overset{*}{\Gamma}_b{}^a{}_j \dot{x}^b + g^{ia} C_{jkb} X \overset{*}{\Gamma}_c{}^b{}_a \dot{x}^c.$$

En multipliant (2.5) successivement par $\dot{x}^k$ et $\dot{x}^j$ nous obtenons

$$\dot{x}^j \dot{x}^k X \overset{*}{\Gamma}_j{}^i{}_k = 0.$$

Multiplions (2.5) par $\dot{x}^k$, compte tenu de la relation précédente il vient

$$\dot{x}^k X \overset{*}{\Gamma}_j{}^i{}_k = 0$$

de là (2.5) donne

(2.6) $$X \overset{*}{\Gamma}_j{}^i{}_k = 0.$$

(²) Les notations sont celles de E. CARTAN, *Espaces de Finsler*, Hermann, 1934. Mais les dérivées covariantes des deux types sont respectivement représentées par ∇_l et $\nabla_{l'}$.

En introduisant dans la formule du type (2.4) le tenseur métrique g_{jk} il vient

$$\mathrm{X}\mathrm{C}_{jkl} = 0$$

tenant compte de $g_{li}\,\mathrm{C}_j{}^i{}_k = \mathrm{C}_{jkl}$ la relation précédente s'écrit

$$\mathrm{X}\mathrm{C}_j{}^i{}_k = 0. \tag{2.7}$$

D'après (2.6) et (2.7) les relations (2.1) et (2.2) nous montrent que les composantes de la dérivation covariante de deux sortes d'un tenseur quelconque se permutent avec sa dérivée de Lie relativement à ξ. Inversement supposons que la dérivée covariante du type $\nabla_{l^\cdot}$ d'un tenseur quelconque soit échangeable avec sa dérivée de Lie relativement à ξ. Nous allons montrer que la transformation infinitésimale correspondante est une isométrie infinitésimale. En effet de $\mathrm{X}\dot{x}^i = 0$ nous obtenons

$$\nabla_{l^\cdot}\mathrm{X}\dot{x}^i = \mathrm{X}\nabla_{l^\cdot}\dot{x}^i = \mathrm{X}(\mathcal{L}\,\delta^l{}_i) = 0$$

Il s'ensuit que :

$$\mathrm{X}\mathcal{L} = 0.$$

THÉORÈME 2. — *Pour que ξ définisse une isométrie infinitésimale sur V_n, il faut et il suffit que la dérivée covariante du type $\nabla_{l^\cdot}$ d'un tenseur quelconque commute avec sa dérivée de Lie relativement à ξ. Alors la dérivée covariante du type ∇_l commutera aussi avec la dérivée de Lie.*

Il résulte du théorème précédent que si, l'espace admet une isométrie infinitésimale on a

$$\mathrm{XS}_{ijkh} = 0, \qquad \mathrm{XP}_{ijkh} = 0, \qquad \mathrm{XR}_{ijkh} = 0.$$

3. Une transformation infinitésimale ξ est une collinéation affine restreinte si les conditions (2.6) et (2.7) sont remplies.

THÉORÈME 3. — *Une collinéation affine restreinte laisse invariant le parallélisme absolu d'un champ de vecteur doué d'un élément linéaire.*

En effet pour une transformation infinitésimale ξ nous obtenons

$$\nabla_l \mathrm{X}\overset{\star}{\Gamma}_j{}^i{}_k - \nabla_k \mathrm{X}\overset{\star}{\Gamma}_j{}^i{}_l = \mathrm{X}\overset{\star}{\mathrm{R}}_j{}^i{}_{kl} + \partial\dot{a}\overset{\star}{\Gamma}_j{}^i{}_k \mathrm{X}\overset{\star}{\Gamma}_b{}^a{}_l \dot{x}^b - \partial\dot{a}\overset{\star}{\Gamma}_j{}^i{}_l \mathrm{X}\overset{\star}{\Gamma}_b{}^a{}_k \dot{x}^b, \tag{3.1}$$

avec

$$\overset{\star}{\mathrm{R}}_j{}^i{}_{kl} = \mathrm{R}_j{}^i{}_{kl} - \mathrm{C}_j{}^i{}_m \dot{x}^h \mathrm{R}_h{}^m{}_{kl}. \tag{3.2}$$

Compte tenu de la condition (2.6) la relation (3.1) nous donne

$$\mathrm{X}\overset{\star}{\mathrm{R}}_j{}^i{}_{kl} = 0. \tag{3.3}$$

Tenant compte de (2.7) et (3.3) la relation (3.2) nous donne

$$\mathrm{X}\mathrm{R}_j{}^i{}_{kl} = 0.$$

On peut en déduire une condition nécessaire et suffisante pour qu'un espace de Finsler admette r collinéations infinitésimales restreintes indépendantes.

BIOLOGIE MATHÉMATIQUE. — *Sur le développement des populations bactériennes.* Note (*) de M. **Vladimir Kostitzin**, présentée par M. Georges Darmois.

Dans deux récentes publications, MM. Novick et Szilard ([1]) ont étudié la croissance d'une population bactérienne en utilisant un appareil spécialement construit. Dans cet appareil une solution nutritive est constamment amenée, et d'autre part une partie équivalente du milieu contenant des bactéries, des matières nutritives et des produits métaboliques est constamment retirée. Dans ces conditions on peut présenter le processus par les équations différentielles

$$(1)\qquad \frac{dn}{dt} = n\mathrm{F}_1(c) - \beta n, \qquad \frac{dc}{dt} = \beta(a-c) - \mathrm{F}_2(n, c),$$

en désignant par n la concentration de la population, par a la concentration des matières nutritives amenées dans l'appareil, par c leur concentration dans l'appareil, par $\mathrm{F}_2(n, c)$ la partie de ces matières consommée par la population, par $n\mathrm{F}_1(c)$ la partie « constructive », utilisée pour l'accroissement de la population. Comme il fallait s'y attendre, pour c suffisamment grand, avec les matières nutritives convenablement choisies, il existe la proportionnalité

$$(2)\qquad n\mathrm{F}_1(c) = \gamma\mathrm{F}_2(n, c),$$

et même on peut exprimer ces fonctions par des formules très simples

$$(3)\qquad \mathrm{F}_1(c) = \lambda c, \qquad \mathrm{F}_2(n, c) = knc, \qquad \lambda = \gamma k.$$

Autrement dit, si l'on ne parle pas explicitement du principe des rencontres, on arrive pratiquement à la forme des équations prévue par ce principe; naturellement, pour c petit la loi de petits nombres peut nous suggérer une autre forme de ces fonctions.

Déjà l'hypothèse (2) nous donne une relation très simple entre n et c:

$$(4)\qquad n + \gamma c = \gamma a + (n_0 + \gamma c_0 - \gamma a)\, e^{-\beta t},$$

et ceci indépendamment de la fonction F_1. En introduisant les hypothèses (3), on a

$$(5)\qquad \frac{dn}{dt} = \lambda nc - \beta n, \qquad \frac{dc}{dt} = \beta(a-c) - knc.$$

En remplaçant dans $(5_1)\, c$ par son expression tirée de (4) on trouve

$$(6)\qquad \frac{1}{n}\frac{dn}{dt} = \lambda a - \beta - kn + (kn_0 + \lambda e_0 - a\lambda)\, e^{-\beta t}$$

(*) Séance du 23 janvier 1956.

([1]) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **36**, 1950, p. 708; *Science*, **112**, 1950, p. 715.

et l'on en tire en intégrant

$$n = \frac{n_0 e^{(\lambda a-\beta)t - \mu e^{-\beta t}}}{e^{-\mu} + k n_0 \int_0^t e^{(\lambda a-\beta)s - \mu e^{-\beta s}} \, ds}, \tag{7}$$

avec

$$\mu = \frac{\lambda c_0 + k n_0 - \lambda a}{\beta}. \tag{8}$$

On voit donc qu'en dépit de l'opinion de M. C. C. Spicer (²) le système (6) s'intègre en termes finis, et même les calculs pour chercher la solution numérique sont très simples : l'intégrale dans le dénominateur se réduit à la fonction factorielle incomplète tabulée plusieurs fois.

En ce qui concerne le stade final du processus, deux cas peuvent se présenter :

1° $\lambda a - \beta > 0$; on a pour $t \to \infty$ l'état stationnaire

$$n_\infty = \frac{\lambda a - \beta}{k}, \qquad c_\infty = \frac{\beta}{\lambda}; \tag{9}$$

2° $\lambda a - \beta < 0$; n tend vers zéro et c tend vers a; la population disparaît, et il ne reste que le liquide nutritif circulant à travers l'appareil.

GÉODÉSIE. — *Résultats définitifs de la mesure d'un arc de méridien équatorial, effectuée de* 1898 *à* 1906 *par une mission française placée sous le contrôle de l'Académie des Sciences.* Note de M. **Pierre Tardi**, présentée par M. Donatien Cot.

Aucun résultat définitif n'a encore été publié concernant cette mission historique, confiée à des Officiers de la Section de Géodésie du Service Géographique de l'Armée, sous le contrôle de l'Académie des Sciences.

Des résultats partiels intéressant soit la Géodésie soit l'Histoire Naturelle ont été publiés de 1910 à 1945 ou par le Général Georges Perrier (7 volumes), ou par le Professeur Paul Rivet (8 volumes). Cette publication a été interrompue par le décès du Général Perrier (1946).

Mais aucun calcul valable de l'arc lui-même n'avait encore été effectué.

Les seuls calculs provisoires effectués l'avaient été en utilisant des méthodes qui seraient considérées de nos jours comme périmées et ces calculs étaient rapportés à une surface de référence inadéquate. Les résultats de nombreuses observations astronomiques n'étaient pas encore arrêtés de façon définitive.

Des calculs définitifs concernant aussi bien la partie géodésique que la partie astronomique ont été exécutés sous notre direction en nous référant aux

---

(²) *Biometrics*, 3, n° 2, 1955, p. 225-230.

archives de la Mission et en remontant le plus fréquemment aux observations elles-mêmes. Ces calculs se réfèrent à l'ellipsoïde international de Hayford. On trouvera ci-après la partie essentielle des résultats, résultats qui tiennent compte de toutes les corrections admises de nos jours.

Ils comportent essentiellement la *longueur de l'arc de méridien proprement dit* entre les stations extrêmes de Tulcan au Nord et Payta au Sud.

On a, en se rapportant au système de division centésimale de la circonférence :

Éléments géodésiques.

Point.	Latitude géodésique.	Arc de méridien depuis l'équateur.	Longueur de l'arc.
Tulcan (altitude 3 002 m)....	$0^G.8964'' 36$ N	$89\,211^m,514$	$651\,764^m,038$
Payta (altitude 72 m).......	$5\ .6526'' 26$ S	$562\,552^m,524$	

Éléments astronomiques.

Point.	Latitude astronomique.	Amplitude astronomique de l'arc.
Tulcan	$0^G.8967'' 25$ N	$6^G.5474'' 69$
Payta............................	$5\ .6507'' 44$ S	

D'où

Longueur *moyenne* de l'arc de 1^G à l'équateur : $99\,544^m,42$. On aurait, en exprimant ces résultats en degrés sexagésimaux :

Longueur *moyenne* de l'arc de 1° à l'équateur $110\,604^m,92$.

Ce dernier résultat est à rapprocher de celui obtenu par la Mission des Académiciens du XVIIIe siècle, résultat qui a prêté d'ailleurs à quelques controverses. En s'en tenant au résultat fourni par Bouguer lui-même, mais en tenant compte de la valeur légalisée de la toise, on obtient pour longueur d'un arc de 1 degré à l'équateur :

56 753 toises ou $110\,613^m,67$.

La discordance des deux résultats est ainsi de 8,75 m et n'atteint pas 8.10^{-5} en valeur relative. Ce résultat fait le plus grand honneur aux Académiciens du XVIIIe siècle. La différence des longueurs qu'il s'agissait de mettre en évidence pour la longueur d'arc d'un degré entre des latitudes équatoriales et des latitudes polaires est de 1 000 m environ.

Il convient de ne pas accorder trop d'importance à cette heureuse concordance de deux résultats obtenus à 260 années d'écart. Une déviation locale de la verticale de 6 secondes centésimales suffit à modifier de 10 m environ la longueur moyenne de l'arc de 1°. Et, dans les régions au relief extrêmement tourmenté de la Cordilière des Andes, on a obtenu pour certains points des variations de déviations relatives, pour des points parfois très voisins, qui sont bien supérieures à 6 secondes.

Les résultats obtenus par la Mission française de l'arc équatorial ne conservent toute leur valeur scientifique que du fait que 49 observations de latitudes astronomiques ont été faites sur les 71 stations géodésiques que comporte l'arc mesuré (outre cinq différences de longitude et cinq déterminations d'azimut).

Nous ne donnerons ici que les résultats des sept stations de latitudes les plus précises, observées au Cercle Méridien de Brunner (outre les deux résultats des stations extrêmes Tulcan et Payta cités plus haut). Ce sont, du Nord au Sud :

Comparaison des latitudes pour les stations faites au cercle méridien.

Stations.	Altitude (m).	Coordonnées géodésiques Longitude.	Latitude φ_g.	Latitude astronomique φ_a.	$\varphi_a - \varphi_g$.
		G \"	G \"	G \"	\"
Pinnlar	2875	−0.6180,253	+0.4576,33	+0.4599,32	+22,99
Panecillo	3012	−0.1498,824	−0.2552,39	−0.2566,79	−14,40
Latacunga	2809	−0.0459,417	−1.0365,14	−1.0370,55	−5,41
Cuenca	3064	+0.3760,365	−3.2164,38	−3.2191,88	−27,50
Machala	2	+1.4588,537	−3.6286,33	−3.6268,86	+17,47
Guachanama	3086	+1.3531,899	−4.4879,18	−4.4838,18	+41,00
Colambo	178	+0.8258,459	−4.7089,53	−4.7070,99	+18,54

Les coordonnées géodésiques des différentes stations de l'arc ont été rapportées au point astronomique de Loma de Quito (altitude 2782 m), pour lequel la valeur commune de la latitude est $-1^G.8518''830$.

Les résultats relatifs aux quarante autres stations de latitudes (observées au théodolite à microscopes ou à l'astrolabe) ainsi que ceux relatifs aux stations de longitude et d'azimut seront publiés en détail par ailleurs (*Bulletin Géodésique de l'Association Internationale de Géodésie*) ainsi qu'un schéma complet de l'arc équatorial et quelques éléments complémentaires.

L'erreur probable ε d'un angle final observé, déduite des calculs de compensation de la chaîne, a été trouvée égale à $\pm 3''051$. Il lui correspond, pour l'erreur moyenne relative dbi/bi correspondant à un côté quelconque bi de la triangulation (de rang i), une valeur approchée

$$\frac{dbi}{bi} = \varepsilon \sin 1'' \sqrt{\frac{2i}{3}}$$

correspondant à une configuration schématique de triangles équilatéraux successifs. A partir d'une valeur de i supérieure à quelques unités, on trouve pour dbi/bi une valeur de l'ordre de 2×10^{-5}, valeur que l'on peut étendre à la longueur moyenne de l'arc géodésique de 1°.

Bien qu'aucun calcul précis d'erreur moyenne n'ait été fait à propos de la mission du XVIIIe siècle, la considération des erreurs de fermeture de triangles

permet d'admettre pour ε une valeur triple de celle obtenue dans la mission récente, ce qui donne pour la précision de l'arc de 1° obtenue par Bouguer une valeur relative de l'ordre de 6×10^{-5}.

En ce qui concerne les déterminations astronomiques, les erreurs moyennes *internes* des deux déterminations extrêmes de Tulcan et de Payta sont respectivement de $\pm 2'',4$ et $\pm 1'',8$, ce qui donne $\pm 3''$ environ pour l'erreur moyenne de l'amplitude astronomique totale, soit $4,5 \times 10^{-5}$ en valeur relative.

Il est impossible de chiffrer même approximativement l'erreur moyenne des déterminations astronomiques faites au XVIIIe siècle. Malgré les précautions prises (mêmes étoiles observées avec le même instrument aux deux stations extrêmes), l'incertitude régnant sur les déclinaisons stellaires y tient une place importante.

Pour pouvoir être utilisés valablement dans un calcul ayant pour objet une amélioration des éléments actuellement adoptés pour l'ellipsoïde terrestre, les résultats astronomiques obtenus par la Mission devraient subir des corrections correspondant aux attractions locales s'étendant très loin tout autour de chaque station, compte tenu d'une compensation isostatique des masses.

Dans l'état actuel de nos connaissances cartographiques concernant le continent Sud-Américain et l'Océan Pacifique Sud, ce calcul serait impossible à entreprendre.

Mais on peut espérer que le jour n'est pas très éloigné où nos connaissances géodésiques concernant l'ensemble du globe terrestre permettront le calcul de ces corrections.

Il sera alors d'un extrême intérêt de confronter les résultats ainsi obtenus (après réductions) avec ceux, qui sont en cours de publication, concernant l'arc de méridien africain du Cap au Caire. Une telle comparaison serait de nature à élucider le problème non encore résolu de la tri-axialité probable de l'ellipsoïde terrestre.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude mathématique de l'équation de Boltzmann.*

Note de Mlle **Simone Marquet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les résultats de T. Carleman (1) généralisés dans notre thèse (2) sont étendus aux fonctions seulement astreintes à des conditions de sommabilité liées à la nature physique du problème.

1. Nous conserverons les notations précédemment utilisées (2) et modifierons seulement les hypothèses.

Une fonction $F(r, t)$ vérifie les *hypothèses* I si, considérant son intégrale de

(1) *Acta Mathematica*, **60**, 1933.

(2) S. Marquet, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1637; *Thèse*, Paris, mai 1955.

Lebesgue $I(t)=\int_E F(r, t)\,dr$, pour tout $\varepsilon > 0$ on peut trouver un voisinage ouvert ω du point à l'infini, de mesure arbitrairement petite sur tout compact, tel que :

a. la restriction de $F(r, t)$ à $(E-\omega)\times T$ est continue ;

b. $\int_\omega |F(r, t)|\,dr < \varepsilon$.

Si $F(r, t)$ se réduit à une fonction de r seulement, les théorèmes d'Egoroff et de Lusin permettent d'affirmer que cette hypothèse se réduit à la condition de sommabilité au sens de Lebesgue.

L'ensemble des ω quand ε varie constituera « la famille d'ensembles associée » à $F(r, t)$ et remplacera dans les démonstrations les voisinages ouverts d'un ensemble associé introduit dans notre première étude. On obtient encore :

LEMME A. — *Si* $F(r, t)$ *vérifie les hypothèses* I, $I(t)$ *est une fonction continue de* t.

LEMME B. — *Si* $F(r, t)$ *admet presque partout sur* E *une dérivée partielle par rapport à* t *et si* $F(r, t)$ *et* $\partial_t F(r, t)$ *vérifient les hypothèses* I, *la fonction* $I(t)$ *admet une dérivée partielle et l'on a*

$$\partial_t \int_E F(r, t)\,dr = \int_E \partial_t F(r, t)\,dr.$$

2. Nous conserverons les définitions formelles des espaces K_α [espaces des fonctions $F(r, t)$ telles que $F(r, t)r^\alpha$ vérifie les hypothèses I] et $K_{\alpha,3}(=K_\alpha \cap K_3)$. Nous imposerons aux solutions de l'équation réduite de Boltzmann ([1]) d'être des fonctions positives de deux variables numériques r, t($r \in [0, \infty)$) *appartenant à* $K_{2,x-1}(x>6)$. Les démonstrations effectuées dans notre thèse ne subissent pas de modifications essentielles. Les mêmes résultats seront valables avec les hypothèses I plus générales que nous venons d'introduire. Nous nous contenterons de les énoncer.

L'équation admet deux intégrales premières correspondant aux conservations de masse et d'énergie :

$$A=\int_0^\infty F(r, t)\,r^2\,dr, \qquad B=\int_0^\infty F(r, t)\,r^4\,dr.$$

Si $F(r, 0)\in K_{a,x-1}$, $a \leqq 1$, on démontre qu'il en est de même pour $F(r, t)$ et l'on peut calculer des majorantes *a priori*. Ceci permet, dans le cas où l'on donne $F(r, 0)\in K_{0,x-1}$, de résoudre l'équation réduite de Boltzmann par le procédé d'approximations successives de T. Carleman ([2])

$$\partial_t F_n(r, t) + F_n(r, t)\,L(F_{n-1}/rt) = J\,F_{n-1}/rt,$$
$$F_n(r, 0)=F(r, 0), \qquad F_0(r, t) \leqq F(r, 0)\,e^{\gamma t} \qquad (\gamma > 0).$$

On trouve une solution unique, valable quel que soit t et dépendant « continûment » de la donnée initiale $F(r, 0)$.

Dans ces conditions, si $F(r, 0)$ n'est pas presque partout nulle, $F(r, t)$ est strictement positive dès qu'il en est de même de t. Elle possède, quel que soit l'intervalle de temps considéré, la même famille d'ensembles associée que $F(r, 0)$. Les sauts de première espèce de $F(r, 0)$ existent dans la fonction de r, $F(r, t)$, ils décroissent exponentiellement par rapport au temps sans s'annuler pour t fini.

3. On démontre sans nouvelles difficultés le :

H-Théorème. — *Si* $F(r, 0)$ *est non presque partout nulle et* $\in K_{1,x-1}$, *s'il existe un nombre* $\varepsilon > 0$, *arbitraire, tel que*

$$F(r, 0)^{1+\varepsilon} \in K_{2,3}$$

alors

$$H(t) = \int_0^\infty F(r, t) \log[F(r, t)]\, dr$$

est une fonction non croissante du temps t.

Si l'on appelle e' l'ensemble des points où $F(r, 0)$ n'est pas bornée, on obtient le résultat suivant concernant le comportement asymptotique de $F(r, t)$:

Théorème. — *Toute solution se réduisant pour* $t = 0$ *à une fonction vérifiant les conditions du* H-*théorème converge sur* $E - e'$, *quand t tend vers l'infini, vers une répartion de Maxwell*

$$C\, e^{-\alpha r^2}.$$

La convergence est uniforme sur tout compact de $E - e'$.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Diffusion des neutrons à travers une plaque.* Note de M. **Marc Feix** et Mlle **Simone Valentin**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie une résolution matricielle de l'équation intégrale exacte de la diffusion obtenue sous certaines conditions [isotropie-constance des sections efficaces pour les chocs successifs]. On en déduit les coefficients de réflexion et de transmission pour un faisceau tombant normalement sur une plaque. Une comparaison est faite avec un résultat obtenu par la méthode de « Monte-Carlo ».

On suppose : 1° les sections efficaces (s. e.) constantes au cours des différents chocs; 2° le phénomène microscopique de la diffusion isotrope. La condition 1° implique : soit des neutrons restant monocinétiques; soit des s. e. indépendantes de la vitesse.

Ces deux conditions correspondent en particulier à la diffusion purement élastique sur des noyaux infiniment lourds (dans ce cas, les neutrons restent monocinétiques) avec possibilité de capture.

Le matériau diffusant est défini par deux grandeurs. Tout d'abord L le libre parcours moyen total relié à la s. e. totale microscopique σ par la relation $L = 1/N\sigma$ (σ est la somme des s. e. de diffusion σ_s et de capture σ_c; N le nombre

d'atomes par centimètre cube). Puis le rapport $\tau = \sigma_s/\sigma$ probabilité de survie du neutron après une interaction (diffusion ou capture) τ est donc compris entre zéro et 1. Dans tout ce qui suit, L est pris comme unité de longueur et $2a$ est l'épaisseur réduite de la plaque.

On cherche pour un flux de neutrons tombant normalement sur cette plaque, infinie dans les deux autres dimensions, les proportions R et T de neutrons réfléchis et transmis. On montre que $T = T_0 + T'$ et R sont donnés à partir de la fonction $\psi(x)$ par les relations [1]

$$(1) \qquad T_0 = e^{-2a},$$

$$(2) \qquad T' = \int_{-a}^{+a} A(x)\,\psi(x)\,dx, \qquad R = \int_{-a}^{+a} C(x)\,\psi(x)\,dx,$$

avec $\psi(x)$ solution de

$$(3) \qquad \psi(x) = \tau B(x) + \tau \int_{-a}^{+a} \frac{1}{2} E_i(x-t)\,\psi(t)\,dt, \qquad E_i(u) = \int_{|u|}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t}\,dt,$$

$$(4) \qquad \begin{cases} A(x) = \frac{1}{2}[1 - I_0(a-x)]; & B(x) = e^{-(a+x)}, \\ C(x) = \frac{1}{2}[1 - I_0(a+x)]; & I_n(x) = \int_0^x E_i(t)\,t^n\,dt. \end{cases}$$

T_0 est la proportion de neutrons traversant la plaque sans interaction ; la résolution de (2), (3) et (4) s'obtient en développant les fonctions $A(x)$, $B(x)$, $C(x)$ et l'opérateur intégral $K\psi = \int_{-a}^{+a} (1/2)\,E_i(x-t)\,\psi(t)\,dt$ en séries de fonctions orthonormées dans l'intervalle $-a$, $+a$. On emploie comme fonctions les polynomes $Q_n(x) = (1/\sqrt{a})\,P_n(x/a)$. $n = 0, 1, 2 \ldots$ $P_n(x)$ étant les polynomes orthonormés de Legendre (définis sur -1, $+1$). $A(x)$, $B(x)$, $C(x)$, sont représentés par des matrices (A), (B), (C) à une colonne et une infinité de lignes et l'opérateur K par une matrice carrée infinie. On a :

$$(5) \qquad A_i,\ B_i,\ C_i = \int_{-a}^{+a} A(x),\ B(x),\ C(x)\,Q_i(x)\,dx,$$

$$(6) \qquad K_{ij} = K_{ji} = \int_{-a}^{+a} Q_i(x)\,dx \int_{-a}^{+a} \frac{1}{2}\,E_i(x-t)\,Q_j(t)\,dt.$$

Avec ces notations matricielles on obtient

$$(7) \qquad \begin{cases} T' = \tau(A)^{\sim}(I - \tau K)^{-1}(B), \\ R = \tau(C)^{\sim}(I - \tau K)^{-1}(B). \end{cases}$$

(I) étant la matrice unité ; $\sim$ indique la matrice transposée (à une ligne). On

(1) O. HALPERN, R. LUENEBURG et O. CLARK, *Phys. Rev.* 53, 1938, p. 173.

montre que l'on obtient aisément la proportion de neutrons sortant après n interactions en développant $(I - \tau K)^{-1}$ suivant les puissances de τK.

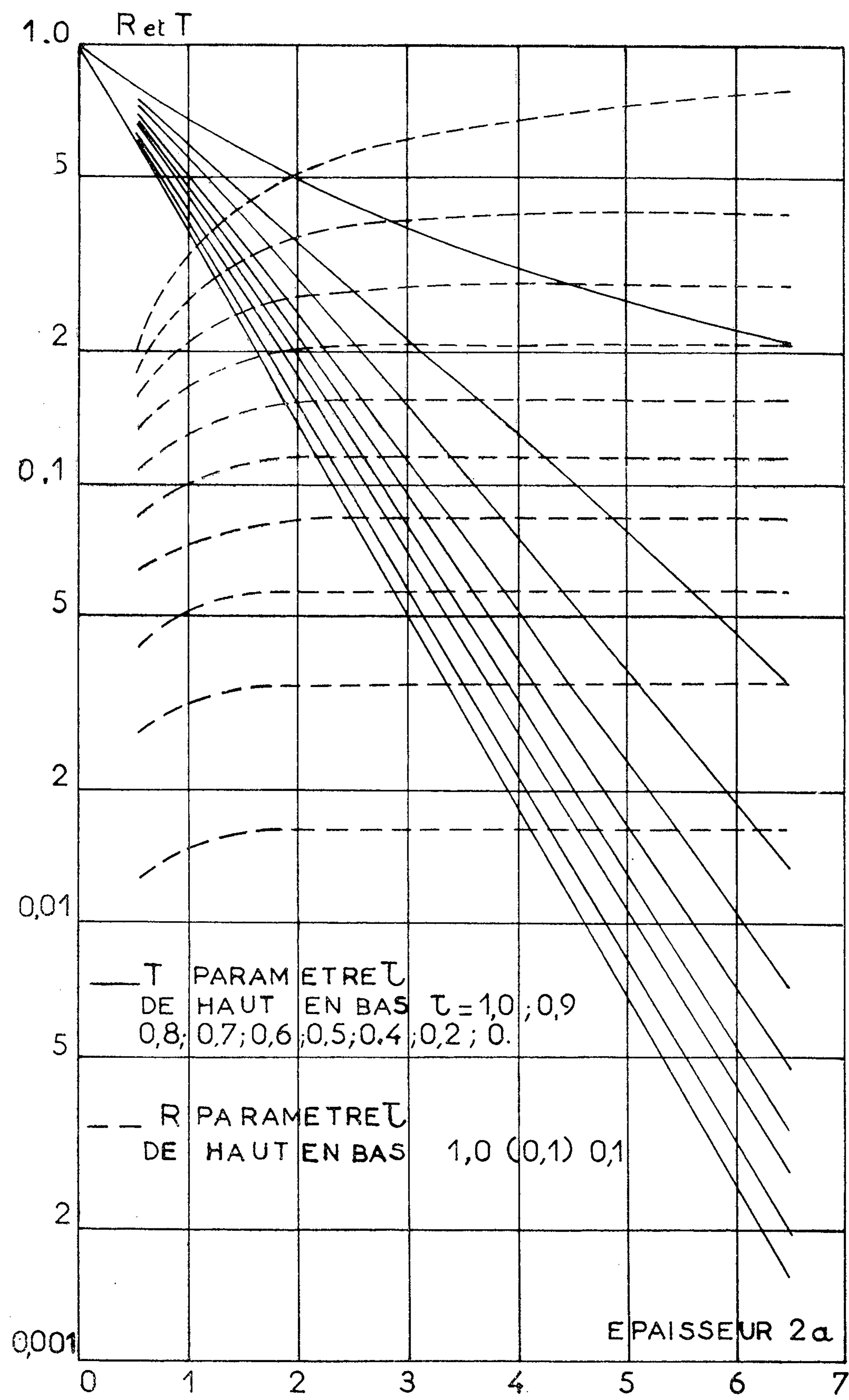


Fig. 1.

Ces proportions sont ;

(8) $$\begin{cases} T'_n = \tau^n (A)^\sim (K)^{n-1} (B), \\ R_n = \tau^n (C)^\sim (K)^{n-1} (B), \end{cases}$$

Les calculs sont facilités par le fait que les coefficients pairs de (A) et (C) sont égaux, les coefficients impairs opposés. De plus comme K_{ij} est nul si les parités de i et j sont différentes, on calcule séparément les produits scalaires correspondant aux parties paires et impaires.

Tenant compte des relations entre A_i et C_i il vient

(9) $$T' = T'_{imp} + T'_p, \quad \text{avec} \quad T'_p = R_p;$$
$$R = R_{imp} + R_p, \quad \text{avec} \quad T'_{imp} = -R_{imp}.$$

La même relation valant pour les R_n et les T'_n.

Les éléments des matrices (A), (C), (K) s'expriment à l'aide des fonctions $I_n(2a)/a^n$, ceux de (B) à l'aide des lignes hyperboliques de a.

Nous donnons (*fig.* 1) les coefficients R et T pour $2a$ variant de 0 à 6 et τ de 0 (capture pure) à 1 (diffusion pure). Les figures 2 et 3 donnent pour une plaque purement diffusante ($\tau = 1$) T'_n dans le cas d'une plaque moyenne ($2a = 1,2$) et assez épaisse ($2a = 4,8$).

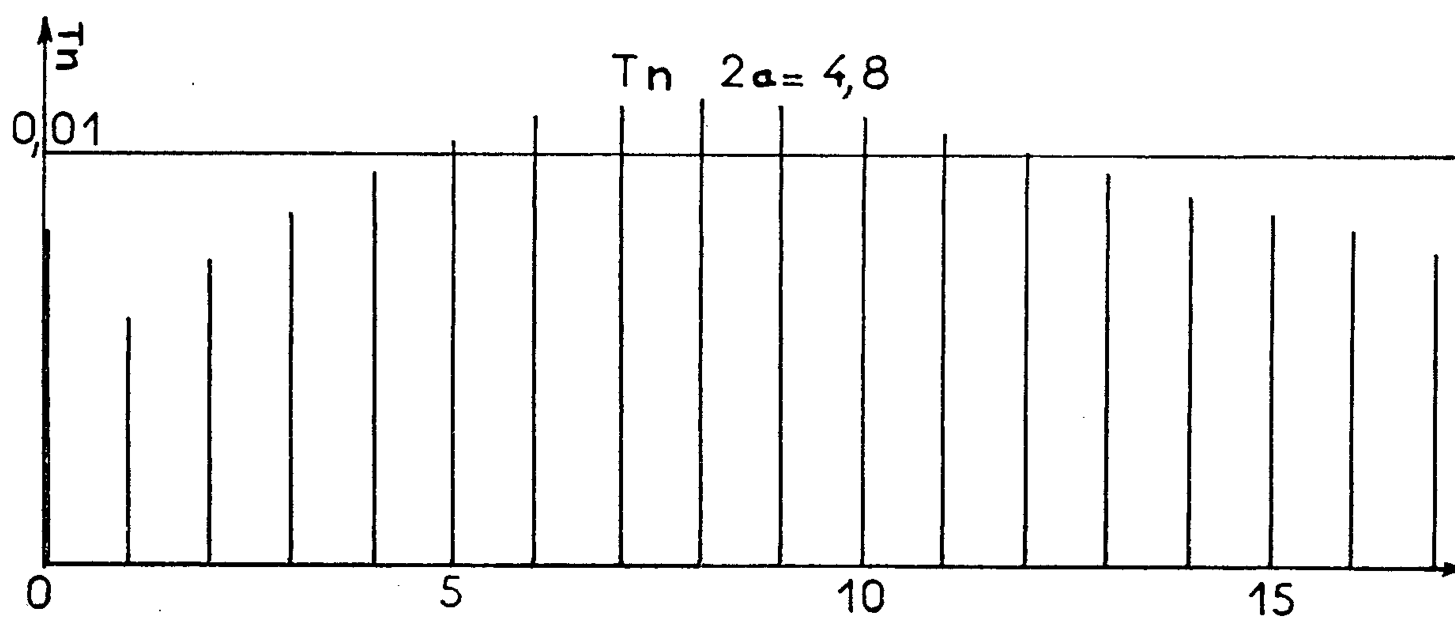


Fig. 3.

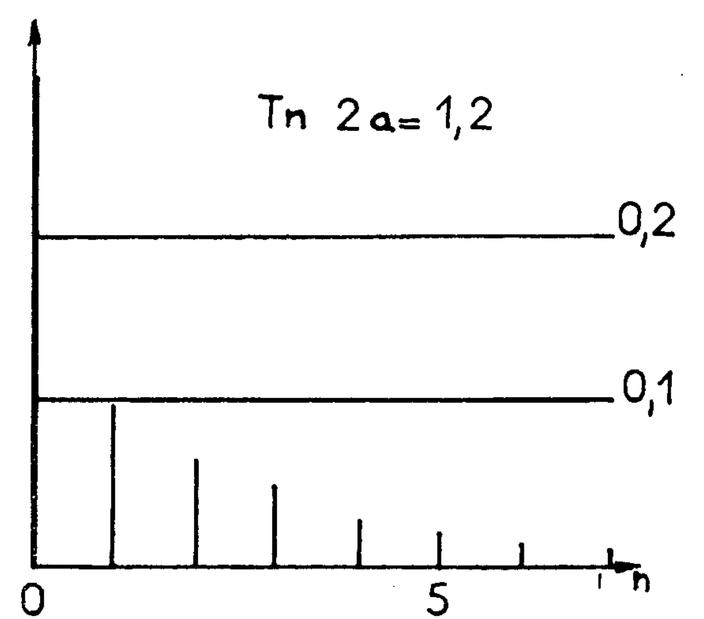


Fig. 2.

Nous avons travaillé avec des coefficients allant jusqu'au cinquième ordre c'est-à-dire, du fait du dédoublement des calculs, avec des matrices 3×3.

Il nous a paru intéressant de comparer un des résultats sur la transmission avec celui obtenu par la méthode de « Monte-Carlo » pour $2a = 6$; $\tau = 0,5$ (le calcul a été mené, après transformation exponentielle, sur une population de 100 neutrons). On obtient [2]

$2a = 6$ (Méthode de l'équation intégrale), Te^{2a} : $2a = 2,08$;
$\tau = 0,5$ (Méthode de « Monte-Carlo »), Te^{2a} : $2a = 2,10 \pm 0,20$;

0,20, écart quadratique moyen centré. La concordance est satisfaisante.

([2]) H. Kahn, *Nucleonics*, 6, mai-juin 1950, p. 27-33 et 60-65.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Note sur une structure particulière permettant d'obtenir des oscillations de haute fréquence*. Note (*) de MM. **André Leblond** et **Roger Gentner**, présentée par M. Camille Gutton.

a. Introduction. — L'utilisation d'une structure semi-conductrice particulière, du type $p - i$, a permis d'obtenir des oscillations de haute fréquence, à 35 Mc/s, dans les conditions relatées ci-dessous :

b. Nature de la structure. — La structure est du type $p - i$. Le courant est amené aux extrémités de celle-ci par deux électrodes métalliques, le contact métal semi-conducteur étant réalisé au moyen d'une soudure à l'étain et permettant d'avoir à la jonction métal semi-conducteur un contact pratiquement ohmique. La structure complète, électrodes comprises, est portée sur la figure 1.

c. Caractéristiques de la structure. — Pour une épaisseur de la zone intrinsèque suffisamment faible, de l'ordre d'une dizaine de microns par exemple, la caractéristique présente deux aspects différents suivant la température à laquelle elle est relevée :

— A la température ordinaire, on obtient une courbe portée figure 2, les tensions positives correspondant au passage du courant dans le sens (zone p)-(zone intrinsèque) (caractéristique directe), les tensions négatives au passage du courant dans le sens opposé (caractéristique inverse).

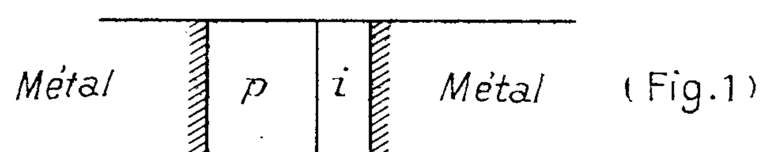
— A basse température (à la température de l'air liquide par exemple), la caractéristique correspondant au passage du courant dans le sens (zone p)-(zone intrinsèque) présente la même allure (*fig.* 3). Quand le courant passe dans le sens inverse, c'est-à-dire dans le sens (zone intrinsèque)-(zone p), la caractéristique présente alors l'allure portée figure 3 dans le premier quadrant, différente de celle existant à la température ordinaire.

Une résistance dynamique négative apparaît au-delà d'une certaine intensité, le courant augmentant alors très rapidement. Cette augmentation rapide est peut-être liée à une ionisation du matériau intrinsèque soumis à un champ élevé; toutefois, le refroidissement étant très énergique, il n'y a pas détérioration du spécimen, et le fonctionnement est parfaitement stable. Cette forme de caractéristique ne paraît pas liée d'autre part à un effet thermique qui introduirait une modification progressive des paramètres fixant les propriétés du semi-conducteur.

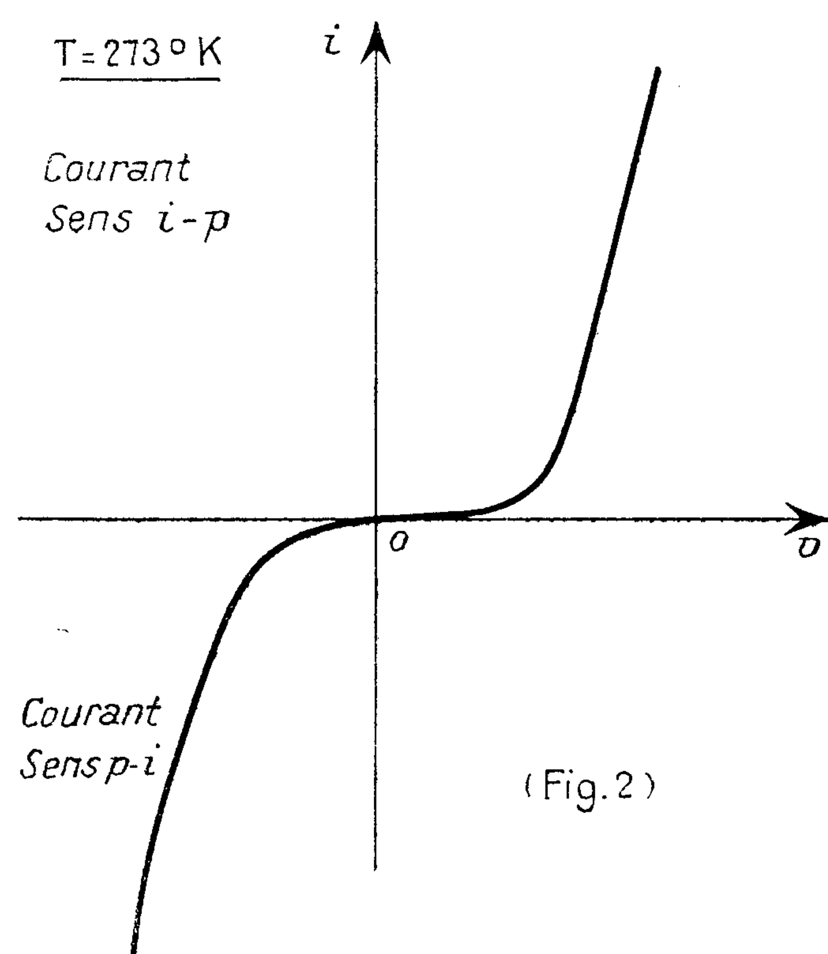
d. Oscillations de haute fréquence observées. — En connectant une capa-

(*) Séance du 16 janvier 1956.

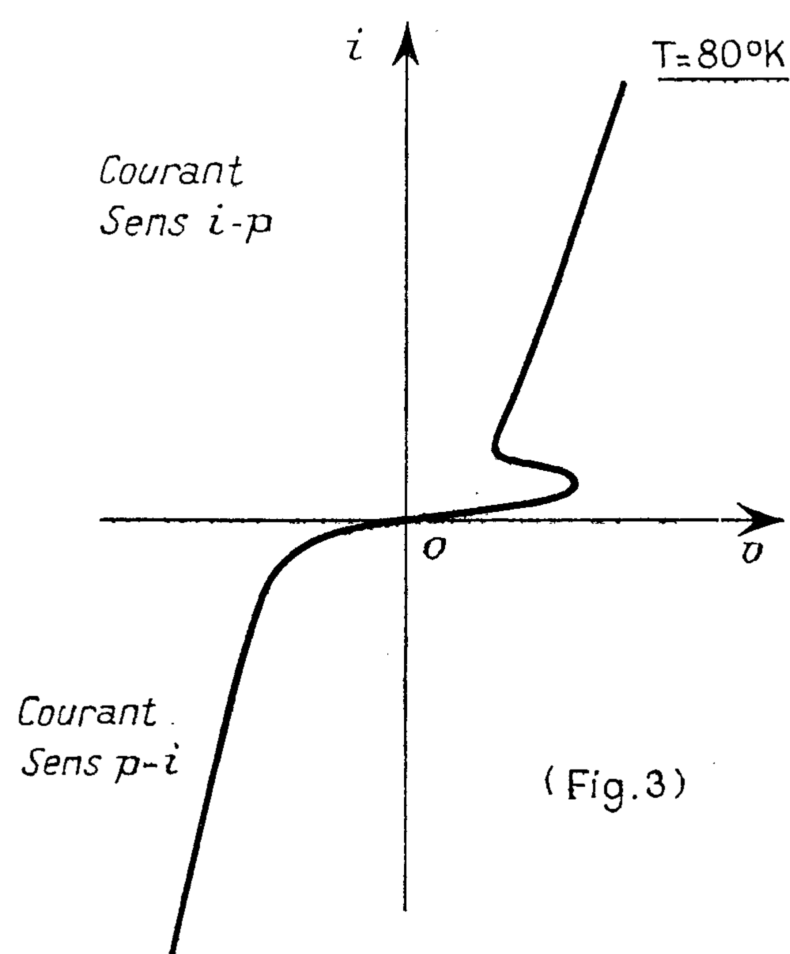
cité aux bornes du semi-conducteur (*fig.* 4) on obtient des oscillations haute fréquence du type à relaxation liées à l'existence d'une résistance dynamique négative sur la caractéristique inverse. On a pu ainsi atteindre une fréquence de fonctionnement égale à 35 Mc/s. Cette valeur élevée permet de penser que l'oscillation n'est pas liée à un phénomène thermique pour lequel on ne dépasse guère quelques centaines de kilocycles.



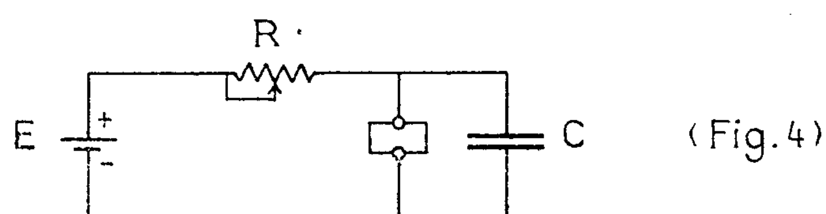
(Fig. 1)



(Fig. 2)



(Fig. 3)



(Fig. 4)

e. Conclusion. — Nous avons présenté une structure à jonction d'un type particulier, dénommé $p - i$, et telle que :

La caractéristique inverse a une forme très différente à basse température (air liquide) de celle qu'elle est à la température ordinaire.

L'existence de cette caractéristique inverse à basse température permet l'entretien d'oscillations haute fréquence stables et reproductibles (35 Mc/s observés) de valeur beaucoup plus élevées que celles obtenues par d'autres

auteurs pour des montages analogues [Cornelius ([1])] avec des détecteurs à pointe (cristal IN 34) dont la fréquence ne dépassait pas quelques centaines de kilocycles (500 kc maximum).

SPECTROSCOPIE. — *Chocs superélastiques et probabilités apparentes de transitions électroniques; cas de l'azote pur.* Note (*) de MM. **Hervé Schram, Louis Herman** et **Robert W. Lunt**, présentée par M. Jean Cabannes.

On étudie la variation avec la concentration électronique du rapport d'intensité de deux systèmes de bandes de la molécule N_2, dont l'un est permis et l'autre interdit. Des données quantitatives sont obtenues pour la désactivation par choc électronique et moléculaire de l'état métastable $A\,^3\Sigma_u^+$. La désactivation de l'état $C\,^3\Pi_u$ proviendrait de la formation de molécules $B\,^3\Gamma_g$ par choc entre une molécule $C\,^3\Pi_u$ et un atome $N(^4S)$.

L'azote pur excité dans une décharge électrique émet un spectre moléculaire intense composé de bandes de N_2 et N_2^+. Sous une pression de quelques millimètres de mercure, on observe dans une colonne positive, pour des concentrations électroniques de l'ordre de 10^9 par centimètre cube, le deuxième système positif $C\,^3\Pi_u — B\,^3\Pi_g$ et les bandes de Vegard-Kaplan $A\,^3\Sigma_u^+ — X\,^1\Sigma_g^+$ dues à une transition interdite par les règles de sélection. Le rapport d'intensité de ces deux systèmes dépend de la concentration électronique et de la pression totale. La durée de vie étant beaucoup plus petite pour $C\,^3\Pi_u$ que pour $A\,^3\Sigma_u$, on doit s'attendre à une désactivation importante de ce dernier sous l'effet de chocs avec les électrons et les molécules normales $X\,^1\Sigma_g$. Mais, à notre connaissance, on n'a pas fait, jusqu'ici, de mesures précises de cet effet ([1]).

Pour étudier la désactivation par les collisions, nous avons choisi deux cas particuliers, celui de l'azote pur et celui de l'azote dilué dans un gaz rare. La désactivation provient surtout, dans ce dernier cas, de collisions avec les électrons, et, dans le premier, de collisions avec les électrons et les molécules normales $X\,^1\Sigma_g^+$.

Dans la présente Note, nous donnons les résultats obtenus pour l'azote pur.

La préparation et la purification du gaz ont été décrites antérieurement ([2]). En plus des électrodes principales, on a disposé, le long de la colonne positive, des sondes en fil de platine; elles servaient à mesurer la température électronique par la méthode de la double sonde de Johnson et Malter ([3]). Les caractéristiques électriques fournissent la température électronique et la concentration

([1]) *Electronics*, février 1946, p. 118.

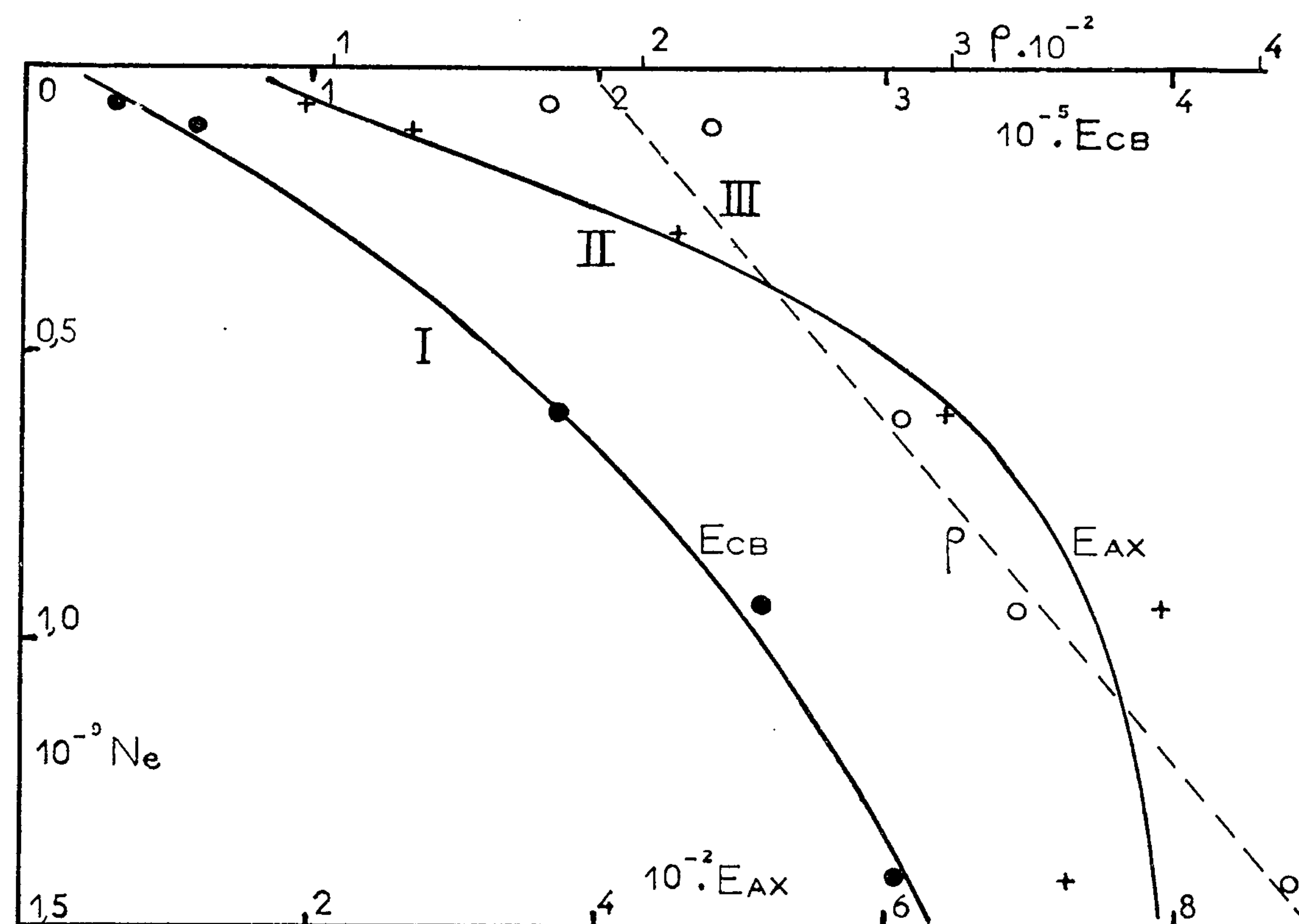
(*) Séance du 23 janvier 1956.

([1]) J. Janin, *Ann. Phys.*, 1, 1946, p. 538.

([2]) R. Herman et L. Herman, *Relations entre les phénomènes solaires et terrestres*, Colloque International, Lyon, 1947.

([3]) *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 58.

électronique pour différents régimes d'alimentation. Pour chacune de ces concentrations électroniques, on a mesuré, par photographie, les intensités relatives I_{CB} et I_{AX} des transitions $C\,^3\Pi_u$ — $B\,^3\Pi_g$ et $A\,^3\Sigma_u^+$ — $X\,^1\Sigma_g^+$. Le spectre continu de l'hydrogène moléculaire servait comme source de comparaison; sa distribution d'intensité a été donnée par Déjardin et Schwegler ([4]). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure ci-dessous. La courbe I montre que I_{CB} augmente avec la concentration électronique.

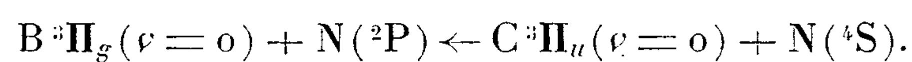


Courbe I. — Variation avec la concentration électronique N_e, de l'intensité relative I_{CB} du deuxième système positif $C\,^3\Pi_u$ — $B\,^3\Pi_g$ de N_2.

Courbe II. — Variation avec la concentration électronique de l'intensité relative I_{AX} des bandes de Vegard-Kaplan, $A\,^3\Sigma_u^+$ — $X\,^1\Sigma_g^+$.

Courbe III. — Variation avec la concentration électronique du rapport $\rho = I_{CB}/I_{AX}$.

Contrairement à ce qui a lieu dans le cas de l'azote dilué dans un gaz rare, I_{CB} croît moins vite que la concentration pour les grandes valeurs de N_e. On ne peut expliquer cette anomalie par l'intervention de l'état métastable $A\,^3\Sigma_u^+$ comme état intermédiaire, car, dans ce cas, la variation serait, au contraire, plus rapide que celle de N_e. Pour l'état $C\,^3\Pi$ on est conduit à admettre une désactivation par choc avec les molécules normales d'azote ou avec les atomes, malgré sa courte durée de vie. Pour être efficace, un tel processus doit posséder un taux élevé. Si l'on se limite aux réactions bimoléculaires, on peut envisager le processus :



$$B\,^3\Pi_g(v=0) + N(^2P) \leftarrow C\,^3\Pi_u(v=0) + N(^4S).$$

([4]) *Revue d'Optique*, 13, 1934, p. 353.

La différence d'énergie est de l'ordre de 0,1 eV. La formation de l'état $C^3\Pi_u$ est accompagnée d'une importante production d'atomes d'azote. En effet, aux niveaux de vibration $v' > 4$ ces molécules sont toutes dissociées en atomes dont la concentration est certainement très élevée. Le nombre de leurs collisions avec les molécules $C^3\Pi_u$ s'accroît ainsi avec l'intensité du deuxième système positif.

La courbe II de la figure illustre la variation de l'intensité des bandes de Vegard-Kaplan avec la concentration électronique. L'intensité de ce système augmente par rapport à celle du deuxième système positif lorsque la concentration électronique diminue, comme le montre la courbe III. Cet effet est dû essentiellement à la désactivation de l'état $A^3\Sigma_u$ par les chocs électroniques et moléculaires. La comparaison du spectre obtenu dans l'azote pur à celui émis par un mélange d'azote et d'un gaz rare montre que $\rho = I_{CB}/I_{AX}$ est près de 400 fois plus grand dans le gaz pur. Cette désactivation de l'état $A^3\Sigma_u$ est dûe aux collisions avec les molécules normales $X^1\Sigma_g^+$ et les ions $X'^2\Sigma_g^+$.

Signalons, pour terminer, une autre différence entre ces deux spectres, explicable également par les collisions moléculaires : la température apparente de vibration est de l'ordre de 35 000°K pour la transition $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ et de 12 000°K pour la transition $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$, dans le mélange azote — gaz rare, alors que, dans l'azote pur, ces températures sont respectivement de 13 000°K et 9000°K ([5]). Un article détaillé paraîtra ailleurs.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Certains aspects de la dispersion des verres à base de silice.* Note (*) de Mme **Aniuta Winter**, présentée par M. Jean Cabannes.

La dispersion $\nu = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$ de la silice vitreuse est égale à environ 67,7.

Lorsqu'on forme un verre complexe en ajoutant à la silice des oxydes divers, la dispersion varie en même temps que l'indice de réfraction.

Sur la figure 1 on a représenté la variation de ν en fonction du pourcentage pondéral de différents oxydes tels que Li_2O, Na_2O, K_2O ou MgO, CaO, SrO, BaO ajoutés à la silice.

Toutes ces courbes ont la même allure quoique pour un même pourcentage les valeurs absolues de ν varient d'un oxyde à un autre.

D'ailleurs cette différence ne reflète que le mode de représentation choisi plutôt qu'une différence essentielle d'un verre à l'autre : en effet si l'on trace les courbes de ν en fonction de la proportion moléculaire d'un oxyde donné au lieu de la proportion pondérale, on obtient une seule et unique courbe pour

---

([5]) W. Steubing et M. Toussain, *Z. Physik*, 21, 1924, p. 128; R. Bernard, *Ann. Phys.*, 13, 1949, p. 5.

(*) Séance du 23 janvier 1956.

les oxydes des éléments appartenant au même groupe du tableau périodique. Ainsi les points relatifs au Li_2O, Na_2O, K_2O se placent sur une même courbe, tandis que les points relatifs à MgO, CaO, SrO, BaO sont eux aussi situés sur une courbe unique, mais distincte de la précédente.

Sur la figure 2, on a représenté les courbes analogues à celles de la figure 1, obtenues en portant en abscisses le nombre des molécules d'un oxyde ajouté à 10 mol de SiO_2 et en ordonnées les valeurs correspondantes de ν.

La courbe I se rapporte aux oxydes formés par les éléments du groupe périodique I; la courbe II aux éléments du groupe périodique II.

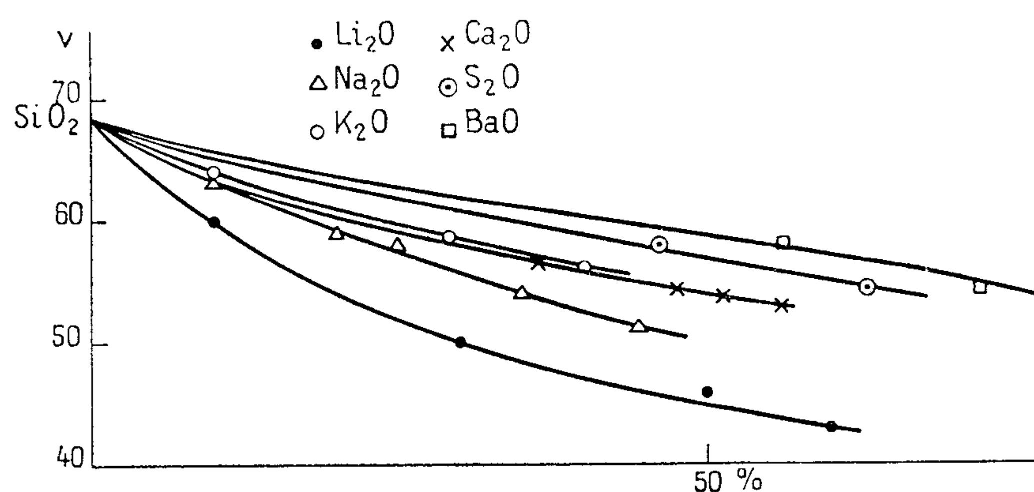


Fig. 1.

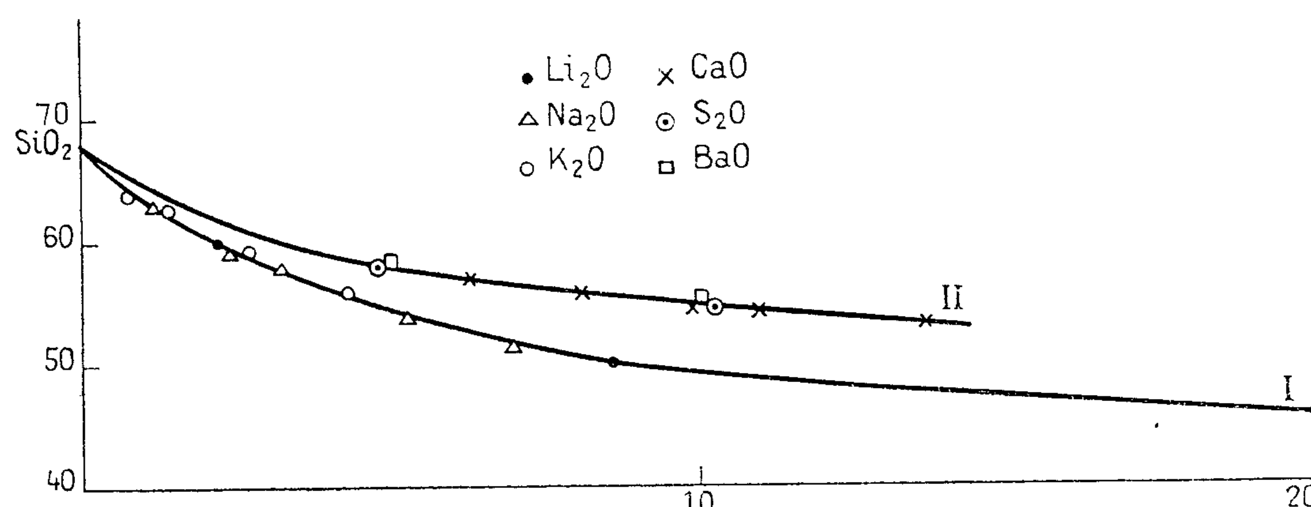


Fig. 2.

Les indices de réfraction restent variables d'un verre à un autre; ainsi par exemple pour les proportions équimoléculaires on a : SiO_2—Li_2O, $n_D = 1,550$; SiO_2—Na_2O, $n_D = 1,5168$; SiO_2—K_2O, $n_D = 1,521$; (val. extrap.); SiO_2—MgO, $n_D = 1,5801$; SiO_2—CaO, $n_D = 1,6280$; SiO_2—SrO, $n_D = 1,632$; SiO_2—BaO, $n_D = 1,672$.

En comparant les courbes des figures 1 et 2, on peut donner comme exemple les nombres suivants : pour $\nu = 51$, le verre contient soit 30 % en poids de Li_2O, correspondant à 8,5 mol de Li_2O, pour 10 mol de SiO_2, soit 45 % en poids de Na_2O correspondant également à 8,5 mol de Na_2O pour 10 mol de SiO_2. (Les indices de réfraction pour ces deux verres sont respectivement : verre au lithium : $n_D = 1,556$; verre au sodium : $n_D = 1,513$).

D'une manière générale on retrouve la même valeur de ν si, au lieu de 8,5 mol d'un même oxyde, on ajoute deux ou trois oxydes différents à condition qu'ils soient tous des oxydes des éléments du groupe I et que l'apport total (et ceci quelque soit la proportion de chaque oxyde) soit égal à 8,5 mol.

Les mêmes conclusions restent valables pour les oxydes d'éléments du groupe II mélangés entre eux.

Cette propriété de la dispersion — de ne dépendre que du groupe périodique de l'élément dont l'oxyde a été ajouté à la silice — se maintient pour des mélanges plus complexes.

Ainsi lorsqu'à un mélange contenant A molécules SiO_2 et B molécules Na_2O ou K_2O on ajoute x molécules de MgO, CaO ou BaO (ou de leur mélange) la valeur de ν pour un x donné reste la même quelque soit la proportion de chaque oxyde des éléments du groupe II.

Ceci a été représenté sur la figure 3 où l'on a adopté : 1° A = 10, B = 2; 2° A = 10, B = 4.

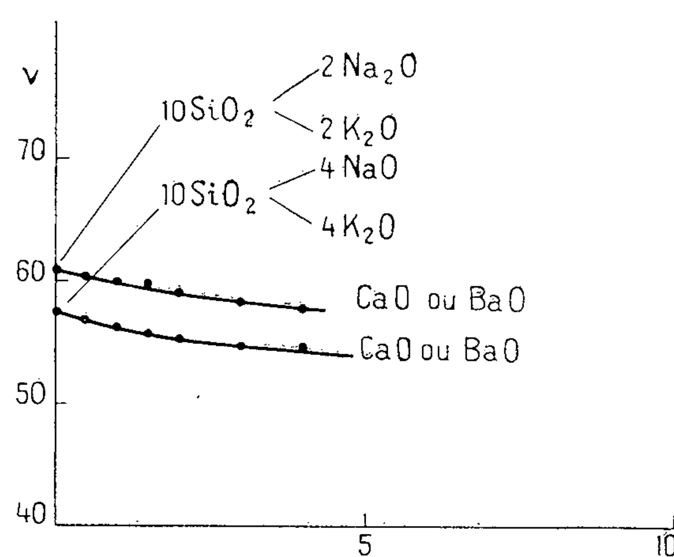


Fig. 3.

A titre d'exemple les indices de réfraction sont :

$10\,SiO_2—2\,Na_2O—4\,CaO$, $n_D = 1,5573$;
$10\,SiO_2—2\,K_2O—4\,CaO$, $n_D = 1,5491$;
$10\,SiO_2—2\,Na_2O—4\,BaO$, $n_D = 1,5895$;
$10\,SiO_2—2\,K_2O—4\,BaO$, $n_D = 1,5838$.

Ainsi la variation de la dispersion d'un verre à base de silice dépend du nombre des molécules perturbatrices et du groupe périodique des éléments qu'elles contiennent. Les dimensions et le poids des éléments modificateurs semblent sans importance.

1. Les verres au lithium ont été préparés et leurs indices de réfraction ont été mesurés au Laboratoire de l'Auteur.

Les données concernant les autres verres ont été prises des publications suivantes :

2. $SiO_2—Na_2O$ et $SiO_2—K_2O$ (C. J. PEDDLE, *J. Soc. Glass Technol.*, **4**, 1920, p. 20, 83); série **162**[1] et **84**.

3. $SiO_2—MgO$ (E. L. LARSEN, *Amer. J. Sc.*, **28**, 1909, p. 263).

4. $SiO_2—CaO$ (C. W. MOREY, *The Properties of Glass*, édition 1954, p. 387-390).

5. $SiO_2—SrO$ et $SiO_2—BaO$ (P. ESKOLA, *Amer. J. Sc.*, **4**, 1922, p. 331).

6. $SiO_2—Na_2O—CaO$; $SiO_2—K_2O—CaO$; $SiO_2—Na_2O—BaO$; $SiO_2—K_2O—BaO$. (C. J. PEDDLE, *J. Soc. Glass Technol.*, **4**, 1920, p. 20, 83; séries **163**, **165**, **167**[3], **168**[3]. **190**[10], **191**[10], **192**[11], **193**[11], **194**[12], **195**[12]).

NEUTRONIQUE. — *Étude de la dilatation macroscopique du graphite par irradiation*. Note (*) de MM. **Jean-Loup Delcroix** et **Jacques Yvon**, présentée par M. Francis Perrin.

L'irradiation de deux échantillons de graphite a donné les dilatations suivantes :

$$\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\parallel} = 10^{-23}/n \text{ rapide/cm}^2,$$

$$\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\perp} = 1,6\ 10^{-23}/n \text{ rapide/cm}^2.$$

On essaie de comparer ces résultats à ceux obtenus dans d'autres pays.

1. *Introduction*. — Une série d'expériences a été faite pendant les années 1954 et 1955 pour étudier avec les moyens disponibles au Commissariat à l'Énergie atomique la dilatation macroscopique du graphite polycristallin sous l'effet de l'irradiation en neutrons rapides. On sait [1] et [2] que cette dilatation ne suit pas les mêmes lois que les variations microscopiques que l'on observe à l'échelle de la maille cristalline. L'effet macroscopique est généralement beaucoup plus faible que les effets microscopiques dans un rapport qui varie beaucoup d'un échantillon à l'autre. Certains auteurs pensent [3] que pour un échantillon et une direction d'observation donnés, les variations des dimensions extérieures se relient à celles des cristallites de la même manière que dans le cas des dilatations thermiques. Autrement dit, du fait de la structure polycristalline et poreuse du graphite, une certaine variation des dimensions des cristallites entraînerait un changement des dimensions extérieures qui serait le même quelle que soit l'origine des déformations des cristallites. En tout cas, la dilatation macroscopique n'est observable avec les moyens d'irradiations français actuels qu'après de très longues irradiations ; on sait que les propriétés électriques, magnétiques et acoustiques sont au contraire sensibles à des irradiations beaucoup plus légères [1], [2].

2. *Description des expériences*. — Les expériences principales ont porté sur deux échantillons de graphite ayant les caractéristiques suivantes :

— forme : cylindre de révolution;
— hauteur : $e = 40$ mm;
— diamètre : $d = 40$ mm;

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) W. K. Woods, L. P. Bupp et J. L. Flechter, *Conférence de Genève*, Communication 8/P/746, 1955.

(2) G. H. Kinchin, *Conférence de Genève*, Communication 8/P/442, 1955.

(3) J. Gueron, Communication privée.

— matière : graphite de même qualité que celui du réflecteur de la pile de Saclay ;

— densité apparente : 1,67.

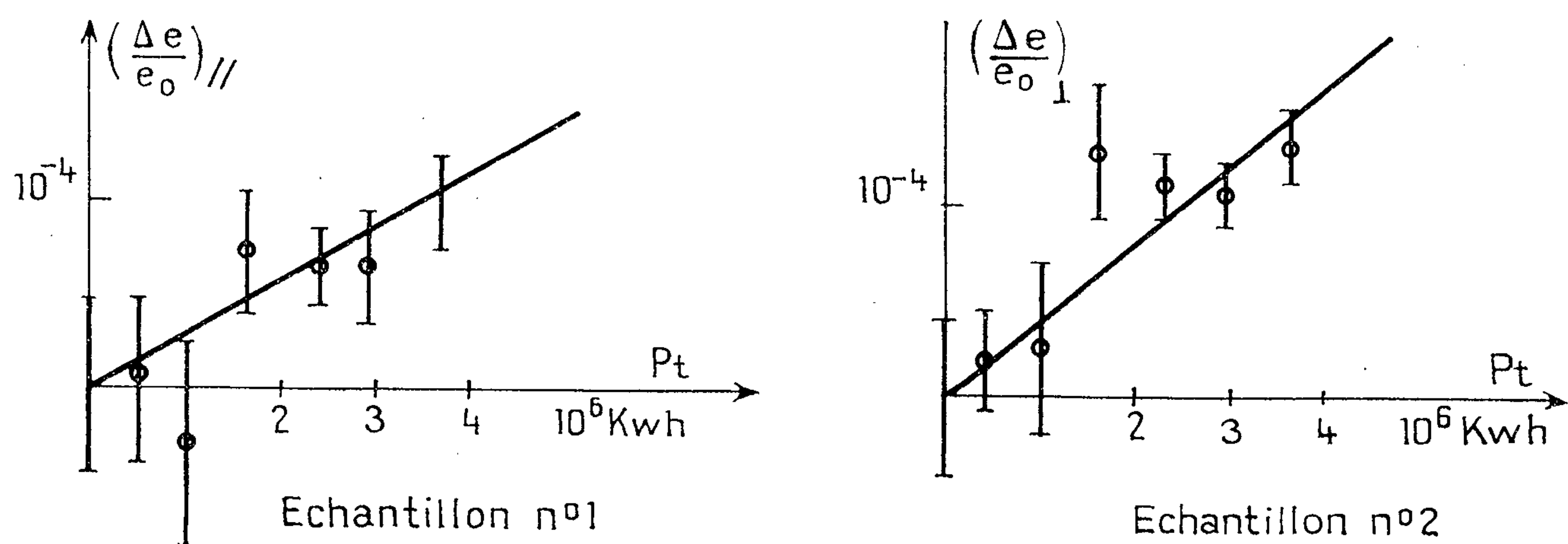
Les faces terminales circulaires ont été travaillées au tour avec le maximum de soins et les mesures de hauteur e ont été effectuées sur une machine à mesurer verticale en interposant entre la face supérieure de l'échantillon et le palpeur une lame de verre optiquement travaillé (ceci élimine en partie l'effet des irrégularités de surface).

La dilatation étant mesurée dans une seule direction (axe des cylindres), les deux échantillons étudiés ont été taillés de façon différente :

— échantillon n° 1 axe parallèle à la direction du filage du graphite,

— échantillon n° 2 axe perpendiculaire à la direction du filage du graphite.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure ci-dessous.



En abscisse, on a porté la puissance d'irradiation intégrée $Pt =$ puissance pile $\times$ durée d'irradiation. Les résultats sont compatibles avec deux lois de dilatation proportionnelle à cette quantité, soit par les deux formules :

(1) $$\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\parallel} = 2,5.10^{-11} P_{kw} t_h \quad \text{(échantillon parallèle)},$$

(2) $$\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\perp} = 4.10^{-11} P_{kw} t_h \quad \text{(échantillon perpendiculaire)}.$$

3. *Discussion des résultats.* — Des expériences analogues ont été menées dans d'autres pays avec des moyens d'irradiations souvent plus puissants. Elles ont révélé une très forte dispersion des résultats ; celle-ci est due en partie à des différences dans la nature du matériau étudié, mais aussi au fait que les doses d'irradiation sont difficiles à définir de façon absolue, car ce sont les neutrons rapides ($E > 75$ eV) qui sont responsables du phénomène et les données concernant le flux de neutrons rapides dans les réacteurs sont très imprécises.

Pour nos expériences, les irradiations ont été faites dans le convertisseur horizontal de la pile de Saclay ; les neutrons utilisés ont été les neutrons de

fission; ils ont un spectre bien connu. Leur flux peut se calculer en utilisant les correspondances suivantes :

— Puissance de 1 000 kw → $4,4.10^{12}$ n thermiques/cm²/s au centre de la pile;

— 100 n thermiques au centre de la pile → 15 n rapides dans le convertisseur.

Dans ces conditions, les formules (1) et (2) peuvent s'écrire

$$\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\parallel} = 10^{-23}/n \text{ rapide/cm}^2,$$

$$\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\perp} = 1,6.10^{-23}/n \text{ rapide/cm}^2.$$

La température d'irradiation non mesurée était voisine de 30° C.

Dans les expériences anglaises (2), américaines (1), les irradiations sont définies à partir du flux thermique; en admettant que le flux « rapide » est k fois plus faible, l'analyse des résultats publiés nous donne en prenant pour flux rapide celui des neutrons d'énergie comprise entre 100 eV et 10^6 eV :

$$0,26.10^{-23} < \left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\parallel} < 0,7.10^{-23}/n \text{ rapide/cm}^2, \qquad K = 0,5 \text{ (Hanford)}$$

$$1,4 \;.10^{-23} < \left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\perp} < 2,1.10^{-23}/n \text{ rapide/cm}^2, \qquad K = 0,5 \text{ (Hanford)}$$

$$\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right)_{\perp} = 23.10^{-23}/n \text{ rapide/cm}^2, \qquad K = 0,1 \text{ (M. T. R.)}$$

$$\left(\frac{\Delta e}{e_0}\right) = 2.10^{-23}/n \text{ rapide/cm}^2 \qquad K = 0,5 \text{ (Harwell).}$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude radiocristallographique de l'hydruration du cérium* Note de MM. **Claude Ayphassorho** et **Rodolphe Viallard**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre de recherches concernant la formation et les propriétés des hydrures de terres rares, nous avons été conduits à étendre au cérium la méthode d'étude radiocristallographique, utilisée déjà dans le cas du lanthane (1).

Le cérium mis en œuvre pour ces expériences est un métal d'origine commerciale, renfermant comme impuretés 1,05 % de magnésium, 0,13 % de fer et des traces d'autres terres rares (2).

---

(1) B. Dreyfus-Alain, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 540 et 1295; B. Dreyfus-Alain et R. Viallard, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 806; B. Dreyfus-Alain, *Thèse*, Paris, 1954; *Annales de Physique*, **10**, 12e série, 1955, p. 305.

(2) L'analyse du métal a été effectuée au Laboratoire de Chimie analytique dirigé par M. G. Charlot, Professeur à l'École Supérieure de Physique et Chimie.

L'étude préliminaire de la structure du métal a été faite sur un échantillon maintenu sous un vide de 10^{-4} mm Hg. Elle nous a montré que le métal examiné présentait la structure cube à faces centrées sans qu'apparaisse, quel que soit le traitement thermique préalable subi par l'échantillon, aucune des raies caractérisant la variété allotropique, hexagonale compacte de maille a : 3,65 Å, c : 5,96 Å, signalée dans la bibliographie ([3]). D'autre part la structure observée présente de fortes distorsions accompagnant une contraction de la maille, dont le paramètre est 5,092 ± 0,007 Å à 25° C, alors que celui du métal pur est 5,143 Å (structure I) ([3]). A 350° C, les raies caractéristiques d'un second réseau, cube à faces centrées de maille 4,990 ± 0,006 Å (structure II), se superposent au diagramme précédent. La structure cube à faces centrées de maille 4,99 s'annonce d'ailleurs dès 270° C par la disparition des distorsions signalées. Par chauffage à 500° C, les raies nouvelles s'affaiblissent, en même temps que du magnésium se dépose sur les parties froides de l'appareil. Il est vraisemblable que la structure caractérisée à 350° C résulte d'une évolution de l'échantillon à partir de la structure trempée d'origine, le nouveau réseau pouvant caractériser un alliage cérium-magnésium à faible teneur en magnésium, dont la formation a été par ailleurs postulée pour rendre compte des particularités du système cérium-magnésium ([4]). La formation de cet alliage résulterait de la diffusion des atomes de magnésium vers la périphérie des grains, à travers la masse métallique. Parallèlement, la structure normale du métal, de paramètre 5,143 Å, se substitue à la structure contractée de paramètre 5,092 Å.

Indices, angles de Bragg, et paramètres a_0.

Indices h, k, l.	Structure I (Ce métal). θ.	a_0.	Structure II (alliage Ce, Mg). θ.	a_0.	Structure III (hydrure). θ.	a_0.
111	15° 12′	5,0785	15° 38′	4,9421	14° 20′	5,3760
200	17 38	5,0732	18 09	4,9354	16 30	5,4130
220	25 15	5,0942	26 00	4,9590	23 33	5,4408
311	30 00	5,0992	30 56	4,9602	27 54	5,4484
222	31 30	5,0977	32 29	4,9584	29 15	5,4507
400	37 12	5,0852	–	–	–	–
331	41 00	5,1072	42 22	4,9730	37 44	5,4742
420	42 21	5,1022	43 48	4,9667	38 47	5,4872
422	47 24	5,1158	49 12	4,9743	43 13	5,4977
511 333	51 22	5,1136	53 24	4,9752	46 39	5,4928
	$a_{extrapolé} = 5,14_3$		$a_{extrapolé} = 4,99_0$		$a_{extrapolé} = 5,56_7$	

(Méthode de Debye-Scherrer; Cu, K α).

([3]) L. L. QUILL, *Z. anorg. allg. Chem.*, 208, 1932, p. 273; W. KLEMM et N. BROMMER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 231, 1937, p. 138; W. HULL, *Phys. Rev.*, 18, 1921, p. 88.

([4]) R. VOGEL et T. HEUMANN, *Metallforschung*, 2, 1947, p. 1; R. VOGEL, *Z. anorg. allg. Chem.*, 91, 1915, p. 277.

L'hydruration du métal a été réalisée, à une température toujours inférieure à 350° C, en présence d'hydrogène à pression croissante. La formation de l'hydrure se manifeste dès la température ambiante, pour une pression de 10 mm Hg. Elle est caractérisée par une structure cube à faces centrées, de maille 5,567 ± 0,008 Å (structure III). Corrélativement à l'apparition du réseau de maille 5,567, l'intensité des raies caractéristiques de la structure métal décroît, la maille étant légèrement dilatée (5,150 Å); en outre, l'absorption du rayonnement devient plus forte. Une hydruration plus poussée, à 310° C et pour une pression d'hydrogène de 130 mm Hg, a pour effet de modifier profondément l'organisation microcristalline, qui est caractérisée par un diagramme correspondant encore à un réseau cube à faces centrées, mais dont les raies considérablement élargies rendent illusoire tout pointage précis; les raies d'indices supérieurs à 3, 3, 1 se confondent d'ailleurs avec le fond continu par suite de leur élargissement. Une nouvelle hydruration, à 310° C également, mais pour une pression d'hydrogène encore supérieure, 357 mm Hg, se manifeste par une nouvelle modification du diagramme, caractérisé cette fois par des raies mieux définies, bien que l'absorption soit encore plus importante que pour l'échantillon précédent.

Ces observations doivent être mises en parallèle avec celles de C. E. Holley, R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen ([5]), qui ont récemment observé pour des hydrures de composition CeH_2 et $CeH_{2,47}$ des mailles respectives de 5,581 et 5.540 Å, et ont signalé l'impossibilité de déterminer la maille du réseau pour les hydrures renfermant plus de 2,6 atomes d'hydrogène par atome de métal.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le comportement dilatométrique du fer pur.* Note de M. **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur a pu déterminer le coefficient de dilatation d'un fer pur jusqu'à la température de transformation, par suite de la netteté du point de transformation. L'hystérésis ne disparaît pas aux vitesses très lentes. Le changement de structure s'accompagne d'une importante déformation plastique.

Dans nos expériences, les valeurs des coefficients vrais de dilatation du fer ont été déterminées jusqu'à la température de transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, à l'aide d'un dilatomètre différentiel Chevenard. Le métal utilisé était d'une part un fer de haute pureté préparé au laboratoire de Vitry ([1]), d'autre part du fer industriel « Armco », purifié par recuit sous hydrogène à 950° pendant

([5]) *J. Phys. Chem.*, 55, 1955, p. 1226.

([1]) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955; J. Talbot, P. Albert, M. Caron et G. Chaudron, *Rev. de Métallurgie*, 50, 1953, p. 817.

200 h. Les éprouvettes de fer industriel subissaient de plus un traitement d'écrouissage critique suivi d'un recuit afin d'avoir une structure à gros cristaux, parfaitement recristallisée.

Même aux températures les plus hautes du domaine α, une excellente reproductibilité est obtenue : l'écart maximum entre valeurs se rapportant à différentes éprouvettes n'excédait pas $0,3.10^{-6}$. Les déterminations sur fer industriel purifié ne présentent aucune divergence avec celles relatives au fer le plus pur. Les valeurs présentées sont comparables à celles établies, seulement jusqu'à 600° par Austin et Pierce, et Hidnert ([2]).

Coefficients vrais de dilatation linéaire ($\times 10^6$)

$$\alpha = \frac{1}{t - 20^\circ}\frac{dl}{dt}.$$

100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	760°	800°	850°
12,5	14	15,3	16,1	16,5	16,4	15,8	Point de Curie	15,7	16,4

Le coefficient de dilatation vrai croît avec la température, passe par un maximum vers 500°, puis décroît et présente un minimum très aigu vers 760°, correspondant au point de Curie. Il croît de nouveau jusqu'à la température de transformation allotropique.

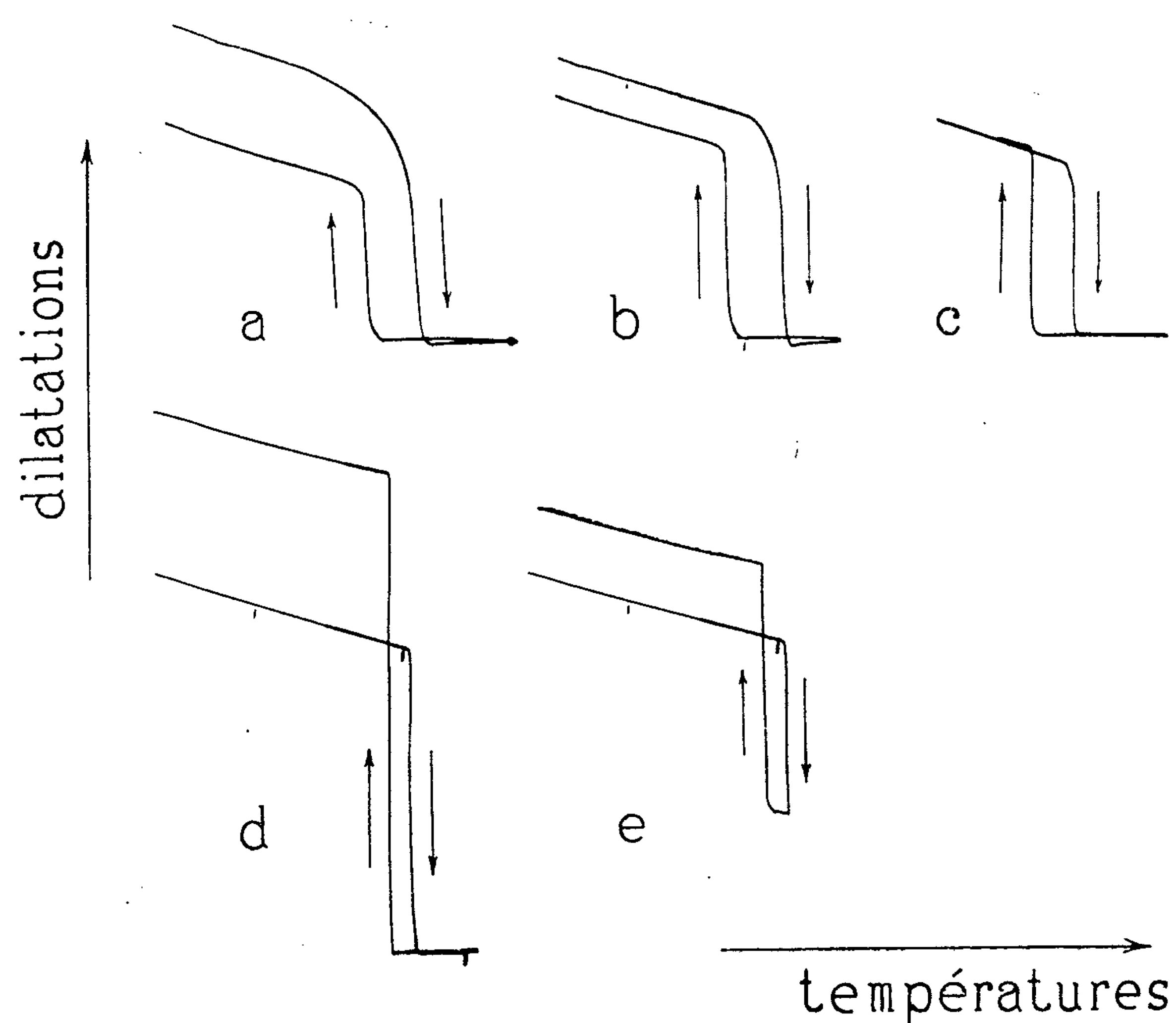
Le fait remarquable, dans le cas du fer de haute pureté, ainsi que d'ailleurs dans le cas des éprouvettes de fer « Armco », purifiées sous hydrogène, est la netteté des débuts et fins de transformation (*fig.* 1 *d*). Au contraire, dans le cas de fer industriel non purifié, la transformation allotropique ne débute que progressivement, d'où l'arrondi des courbes dilatométriques. Cet arrondi est plus marqué sur un fer brut de laminage au cours du premier cycle (*fig.* 1 *a*). Il peut être dû, d'une part à l'état d'écrouissage antérieur, disparaissant au cours de la recristallisation dans le haut du domaine α, d'autre part, à une hétérogénéité de distribution des impuretés, en particulier le carbone. Cette dernière hypothèse avait été présentée par C. Wells, R. A. Ackley et R. F. Mehl ([3]). Ces deux phénomènes altèrent également la loi de dilatation du fer industriel qui présente une divergence nette par rapport à celle du fer le plus pur dans le domaine des hautes températures. Cependant, au cours de cycles successifs, sur une même éprouvette, on constate une évolution : les débuts et fins de transformation deviennent plus nets et la loi de dilatation plus conforme à celle du fer pur (*fig.* 1 *b* et 1 *c*).

L'écart entre les températures de transformation au chauffage (A_{c3}) et au refroidissement (A_{r3}) est d'autant plus important que le fer est plus impur et diminue légèrement, sans toutefois s'éliminer aux vitesses très lentes de chauffe

([2]) *Métals Handbook*, published by A. S. M., 1948, Cleveland, Ohio, p. 427.

([3]) *Trans. A. S. M.*, 1936, p. 46.

et de refroidissement. L'hystérésis ainsi constatée dans le cas du fer le plus pur était de 10°, pour des vitesses de 15° par heure. A cette vitesse, il est possible de stopper la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ en cours d'évolution, par interruption du chauffage, et refroidissement lent. L'inversion de la transformation ne se fait



Courbes dilatométriques différentielles :
fer Armco brut de laminage : *a*. 1er cycle; *b*. 2e cycle; *c*. après plusieurs cycles.
d et *e*, fer de haute pureté : transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ complète ou partielle.

cependant pas immédiatement et il est nécessaire de refroidir les deux phases α et γ en présence jusqu'à la température A_{r3}, pour que la transformation rétrograde (*fig.* 1 *e*). De même, la transformation étant effectuée de manière partielle, on peut abaisser la température des deux phases jusqu'à une valeur comprise entre A_{r3} et A_{c3} et, par maintien isotherme, on ne constate aucune évolution de la transformation, même pendant plusieurs heures, bien qu'il y ait coexistence de germes des deux phases.

Par suite du changement de volume, lié à la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, la croissance d'un germe de la nouvelle phase entraîne l'apparition d'efforts de contrainte, aussi bien dans le germe que dans la matrice environnante. Le travail mécanique nécessité par la déformation augmente l'énergie libre du système, tend par suite à s'opposer à la transition et à déplacer la température d'équilibre des deux phases. E. Houdremont et O. Krisement (4) calculent ainsi la pression hydrostatique créée par un germe supposé sphérique sur son entou-

(4) *Archiv für Eisenhüttenwesen*, février 1953, p. 53.

rage, en supposant les déformations purement élastiques. Par application de la formule de Clapeyron-Clausius, ils évaluent l'importance de l'hystérésis.

En fait, nous constatons que les efforts sont également relachés par déformation plastique, d'où des modifications de longueur des éprouvettes dilatomètriques au cours de la transformation. Il est par suite impossible d'obtenir en dilatométrie des amplitudes de transformation égales (*fig.* 1*d* et 1*e*). L'étude de cette non-réversibilité des courbes dilatométriques et de cette déformation plastique fera l'objet d'une publication ultérieure.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Pontage des nitrates de cellulose par le chlorure de sébacyle.* Note de MM. **Émile Bouchez** et **Georges Champetier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le nitrate de cellulose à 13,47 % d'azote subit facilement une réaction de pontage par le chlorure de sébacyle grâce aux fonctions hydroxyles demeurées libres. La viscosité intrinsèque et le taux de pontage des produits obtenus sont étudiés.

Les nitrates de cellulose, autres que le trinitrate, renferment des fonctions alcooliques non estérifiées qui permettent par l'action d'un réactif bifonctionnel convenable, tel qu'un chlorure de diacide ou un diisocyanate, de réaliser des liaisons transversales entre les chaînes macromoléculaires nitrocellulosiques.

Ce pontage permet de modifier les propriétés physiques des nitrates de cellulose, notamment leurs caractères de solubilité. Les nitrates de celluloses faiblement pontés demeurent solubles dans leurs solvants usuels, mais lorsque le nombre de liaisons interchaînes s'accroît on observe une insolubilisation partielle ou totale qui rend d'ailleurs difficile l'étude de ces composés macromoléculaires.

Le pontage du nitrate de cellulose, à 13,47 % d'azote (0,25 hydroxyle par motif nitroglucose) a été réalisé à l'aide de chlorure de sébacyle. Ce chlorure d'acide réagissant sur les solvants du nitrate de cellulose, il est impossible d'effectuer la réaction de pontage en milieu homogène; par contre, elle se produit aisément en milieu hétérogène en présence de benzène.

Il est nécessaire d'opérer avec du nitrate de cellulose parfaitement desséché et du benzène rigoureusement exempt d'eau pour pouvoir, par la suite, déterminer avec certitude la quantité de chlorure de sébacyle ayant participé à la réaction de pontage.

Une quantité pesée de chlorure de sébacyle est mise en contact avec le nitrate de cellulose, en présence de benzène, soit à la température ambiante, soit à la température de l'ébullition du benzène. Après réaction, le nitrate de cellulose est séparé par filtration et lavé au benzène. La solution benzénique du chlorure de sébacyle en excès est évaporée sous vide à 25°. Dans ces conditions, le chlorure de sébacyle ($Éb_1$: 137-139°) n'est pas

entraîné. Il est ensuite transformé en sébacamide par action de l'ammoniaque concentrée à — 15°. Après lavage par de l'eau distillée glacée, l'amide est séché et pesé. On en déduit, par différence, la quantité de chlorure de sébacyle ayant réagi sur le nitrate de cellulose et, par suite, le taux de fixation de chlorure de sébacyle exprimé par le pourcentage de fonctions hydroxyles qui, primitivement libres dans le nitrate de cellulose, ont été estérifiées par le chlorure d'acide.

La détermination du taux d'acidité du nitrate de cellulose traité au chlorure de sébacyle et lavé à l'eau fait apparaitre que, dans les limites de précision des mesures, on peut considérer que le chlorure de sébacyle réagit par ses deux fonctions chlorure d'acide sur les hydroxyles non estérifiés et donne presque exclusivement des liaisons pontales intermacromoléculaires et intramacromoléculaires, avec un nombre très faible de ramifications latérales terminées par des fonctions acides. Le taux de fixation du chlorure de sébacyle peut donc être confondu avec le taux de pontage rapporté aux hydroxyles primitivement libres.

Il correspond à l'estérification de 13 % des fonctions hydroxyles, au sein du benzène, à la température ordinaire, et à l'estérification de 26 % de ces fonctions dans le benzène bouillant.

Réaction dans le benzène bouillant. — Les nitrates de cellulose pontés au chlorure de sébacyle sont partiellement insolubles dans l'acétone. Les taux d'insoluble supérieurs à 30 % peuvent être déterminés par filtration d'une solution acétonique à 1 % du produit de la réaction préalablement lavé à l'eau et soigneusement séché. Le taux d'insoluble i est alors relié au taux de fixation f du chlorure de sébacyle par la relation expérimentale

$$i = 3,87(f - 6,20)$$

qui ne peut pas être interprétée par les théories de P. J. Flory [1] et A. Charlesby [2], ce qui doit être attribué à l'hétérogénéité de la réaction étudiée.

Réaction dans le benzène à la température ordinaire. — Les nitrates de cellulose pontés se dissolvent complètement dans l'acétate de butyle. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ des solutions obtenues croît d'abord en fonction de la durée de la réaction, passe par un maximum, puis décroît, ce qui doit être attribué à la variation simultanée, avec le taux de pontage, du coefficient K et de l'exposant α de la formule de Staudinger-Kuhn :

$$[\eta] = \mathrm{KM}^{\alpha}, \qquad [\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c};$$

η, viscosité de la solution;
η_0, viscosité du solvant;

---

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 3081-3091-3096.
(2) *J. Polym. Sc.*, 11, 1953, p. 513-520.

c, concentration de la solution;
M, masse moléculaire du macropolymère.

Par contre, le coefficient K′ de la formule de M. L. Huggins ([3]),

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c$$

qui est considéré comme caractéristique du pontage des macromolécules, augmente d'une manière continue au cours de la réaction, de la valeur initiale 0,38 pour le nitrate de cellulose non ponté, à la valeur 0,58 pour les taux de pontage les plus élevés.

Toutefois, le fractionnement du produit brut de la réaction, par coacervation dans le mélange acétone-heptane, réalisé en évaporant progressivement l'acétone par un courant d'air, met en évidence la coexistence de macromolécules qui n'ont pas subi de pontage et pour lesquelles le coefficient K′ n'a pas varié, aux côtés de macromolécules assez fortement pontées pour lesquelles le coefficient K′ peut atteindre 0,72.

La courbe de distribution pondérale des K′ permet donc de déterminer l'importance des pontages dans les nitrates de cellulose traités par le chlorure de sébacyle, comme L. H. Cragg et J. A. Manson l'ont proposé pour le polystyrène ponté avec du divinylbenzène ([4]).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Structure des solutions associées. Détermination des constantes d'association. Application à la série phénolique.* Note de M. **David Bono**, présentée par M. Paul Pascal.

Une méthode est proposée pour la détermination de la constante d'association inférieure, l'application de la théorie complète avec deux constantes d'équilibre rendant cette évaluation pratiquement impossible. La série phénolique sert à illustrer l'emploi de la méthode.

Mecke et Kempter ([1]) considèrent l'équilibre du type



$$(ROH)_n + ROH \rightleftharpoons (ROH)_{n+1}.$$

Ils supposent la constante d'équilibre invariable avec n et trouvent

$$K_c = \frac{\alpha C}{1 - \sqrt{\alpha}}, \qquad (2)$$

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 2716.

([4]) L. H. Cragg et J. A. Manson, *J. Polym. Sc.*, 8, 1952, p. 265-278; *Canadian J. Res.*, B 50, 1952, p. 1033-1043; *voir* aussi L. H. Cragg et C. C. Bigelow, *J. Polym. Sc.*, 16, 1955, p. 177-191.

([1]) *Naturwissenschaften*, **27**, 1939, p. 583.

α, fraction de molécules hydroxylées non associées; C, concentration en moles par litre de la substance hydroxylée.

Coggeshall et Saier [2] introduisent une constante K_1 pour les équilibres des molécules dimériques, et une constante générale K_c, différente de K_1, pour les équilibres polymériques, et telle que :

$$K_2 = K_3 = K_4 = \ldots = K_c.$$

Ils trouvent ainsi que

$$K_c = \frac{\alpha C}{2(K_1 - \overline{K}_1)} \left\{ 2K_1 - \frac{\overline{K}_1}{2} + \sqrt{2K_1\overline{K}_1 + \frac{K_1^2}{4}} \right\}, \tag{4}$$

où

$$\overline{K}_1 = \frac{2\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \tag{5}$$

On montre alors que K_1 est la limite quand $C = 0$ de $2\alpha^2 C/1 - \alpha$.

Un calcul d'erreurs nous a montré que, aux faibles valeurs de C, une erreur de 2 % sur α, entraînait une erreur de 50 à 100 % sur $\overline{K}_1$. De plus, dans le calcul ultérieur de K_c intervient le terme $K_1 - \overline{K}_1$, petit et douteux pour les faibles valeurs de C.

Considérons alors les courbes qui représentent les relations de α avec C. Pour $C = 0$, $\alpha = 1$ et la courbe semble avoir une tangente infinie négative à l'origine. Nous allons effectuer le calcul de la pente à l'origine dans le cas où seul le constituant A est associé, et nous supposons qu'il y a en solution des associations du type suivant, au voisinage de O pour C :



$$A_1 + A_1 = A_2. \tag{6}$$

Nous aurons ainsi



$$C_{A_1} + 2C_{A_2} = C_A \tag{7}$$

qui devient, en passant des titres volumiques aux nombres de molécules :



$$N_{A_1} + 2N_{A_2} = N_A. \tag{8}$$

Écrivons l'équilibre des complexes sous la forme



$$N_{A_1}^2 = KN_{A_2}. \tag{9}$$

Nous tirons de (8) et (9) que

$$N_{A_1}^2 = \frac{K}{2}(N_A - N_{A_1}), \tag{10}$$

soit

$$N_{A_1} = -\frac{K}{4} + \frac{1}{4}\sqrt{K^2 + 8KN_A}. \tag{11}$$

---

[2] *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5414.

Développons en série N_{A_1} au voisinage de O. Nous obtenons

$$(12)\qquad N_{A_1} = -\frac{K}{4} + \frac{K}{4}\left(1 + \frac{4}{K}N_A - \frac{8}{K^2}N_A^2 + \dots\right).$$

Formons alors pour une solution diluée,

$$(13)\qquad \alpha = \frac{N_{A_1}}{N_A} = 1 - \frac{2}{K}N_A$$

et dérivons, d'où

$$(14)\qquad \alpha'(N_A)_0 = -\frac{2}{K}$$

La tangente à l'origine n'est donc pas infinie.

Pratiquement, pour calculer K_1, c'est-à-dire $1/K$, nous considérons un petit intervalle ΔC au voisinage de O et l'intervalle correspondant $\Delta\alpha$ de α. Et nous formons

$$(15)\qquad K_1 = -\frac{1}{2}\frac{\Delta\alpha}{\Delta C}.$$

Nous avons effectué un certain nombre de déterminations spectroscopiques et thermodynamiques sur les systèmes binaires formés par le tétrachlorure de carbone avec le phénol, les crésols et les xylénols. Ce qui nous permet d'effectuer les calculs des constantes d'association inférieure, d'une part par la méthode de Coggeshall et Saier, ou méthode par extrapolation, d'autre part par la méthode proposée.

Substance.	K_1 calculé extrapolation.	K_1 notre méthode.
Phénol	0,7	0,66
Orthocrésol	2	2,2
Métacrésol	1	1,0
Paracrésol	0,7	0,86
Xylénol **123**	1,2	1,36
» **124**	1,8	1,8
» **125**	1,5	1,7
» **126**	8	7,7
» **134**	0,8	0,84
» **135**	0,7	0,80

Ces valeurs ont été calculées avec une approximation de l'ordre de 0,20 unité en plus ou en moins sur une unité dans le cas de la méthode d'extrapolation, et une approximation de 0,02 unité sur une unité dans le cas de notre méthode.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Spectrographie d'émission des flammes des mélanges de butane normal et d'air sous basse pression.* Note de Mlle **Monique Charton** et M. **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié pour les flammes des mélanges air-n C_4H_{10} la variation des rapports des intensités de quelques bandes C_2 et CH en fonction de la concentration et sous la pression de 250 mm de mercure. Pour des teneurs en hydrocarbure voisines de celles pour lesquelles la flamme change de forme, de dimensions et de couleur la propriété étudiée présente une allure particulière.

Poursuivant nos recherches sur les flammes des mélanges d'air et d'hydrocarbures sous basse pression, nous en avons étudié les spectres d'émission dans le visible et le proche ultraviolet à l'aide d'un spectrographe de dispersion moyenne. Nous avons ainsi observé quelques bandes C_2 du système de Swan, les bandes CH à 4 315 et 3 900 Å, les bandes OH à 3 064 et 2 811 Å et aux faibles concentrations les bandes dites de Vaidya attribuées au radical HCO (entre 3 000 et 4 000 Å) ([1]). Les résultats rapportés dans la présente Note sont relatifs aux spectres obtenus avec les flammes des mélanges d'air et de butane normal sous la pression de 250 mm de mercure.

Les plaques photographiques ont été calibrées à l'aide d'une lampe à incandescence à ruban de tungstène et d'un échelon photométrique en quartz. Les microphotogrammes ont été obtenus à l'aide d'un microphotomètre Chalonge permettant de faire les corrections nécessaires de fond continu. Nous avons comparé les spectres en mesurant les intensités de plusieurs raies des bandes suivantes : C_2 Swan (0, 0), (1, 0), (2, 0); CH transition $^2\Delta \rightarrow {}^2\Pi$ séquence (0, 0), transition $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ séquence (0, 0). Les résultats n'ont pas été représentés en portant directement les intensités en fonction de la concentration du mélange gazeux (C_4H_{10}/C_4H_{10} + Air), car l'intensité d'une bande émise par un radical déterminé à un niveau de vibration v' dépend non seulement de la concentration de ce radical au niveau v', mais encore de la probabilité de transition à ce niveau et du volume actif de la flamme. Or ce volume varie considérablement lorsqu'on passe d'un type de flamme à un autre et en particulier aux pressions inférieures à la pression atmosphérique, lorsque la concentration en hydrocarbure croissant, la flamme bleue du « premier domaine » se transforme en flamme verte et étroite du « second domaine » ([2]). Aussi doit-on

([1]) A. G. Gaydon, *Spectroscopy and combustion theory*, 2e éd., Chapman and Hall Ltd., London, 1948.

([2]) R. Delbourgo et P. Laffitte, *Nature* (London), **167**, 1951, p. 985; *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 958 et 1612; *Fourth symposium on combustion*, The Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1953, p. 114.

éliminer le facteur géométrique correspondant à la variation du volume de la flamme, impossible à déterminer photographiquement, la flamme étant stabilisée dans un tube conique entouré d'un réfrigérant à circulation d'eau suivant un dispositif précédemment décrit ([3]). C'est pourquoi on a calculé pour chaque spectre le rapport des intensités I de deux bandes déterminées : c'est la variation de ce rapport en fonction de la concentration (sous la pression de 250 mm de mercure) qui représente les résultats obtenus.

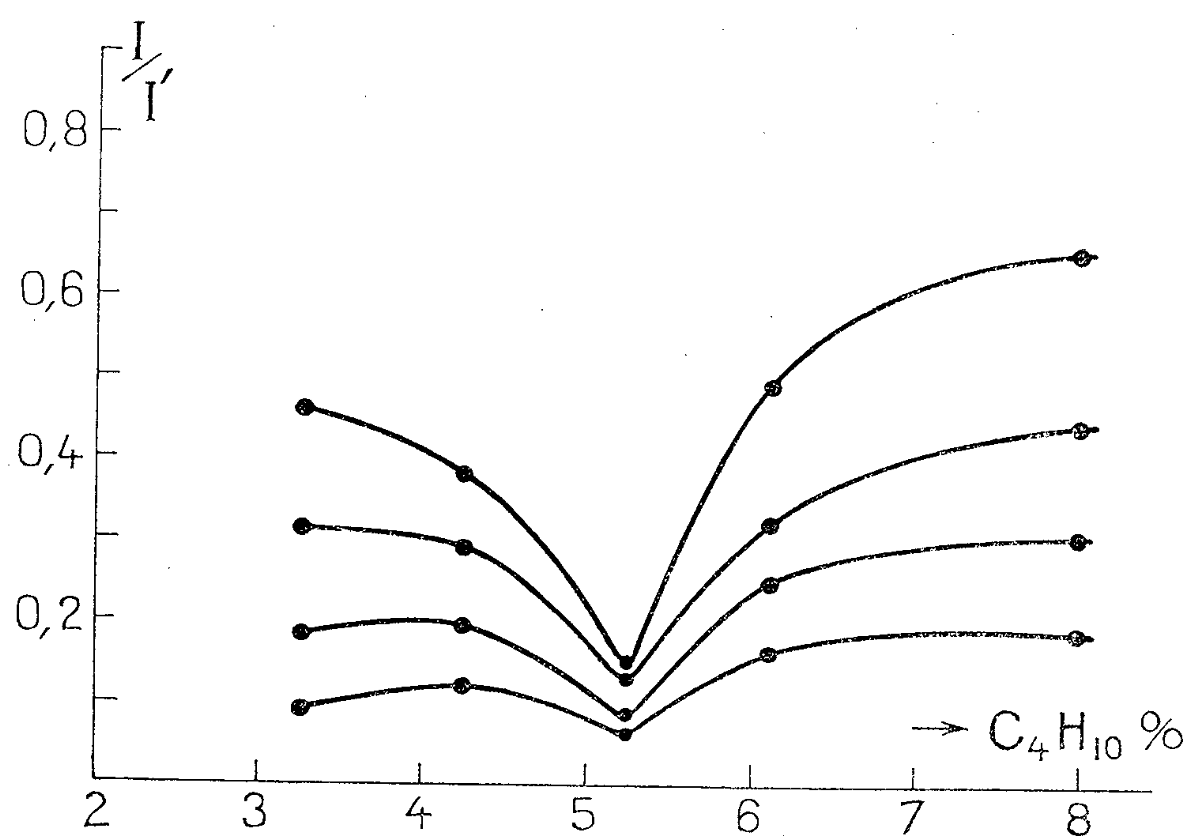


Fig. 1.

La figure 1, choisie à titre d'exemple, donne la variation du rapport :

$$\frac{I_{C_2(2,0)}}{I_{CH(3\,900)}},$$

pour quatre raies de ces bandes. Ces courbes sont sensiblement parallèles et présentent un minimum pour une concentration en butane comprise entre 5 et 6 %. Les autres rapports d'intensités étudiés présentent aussi des variations parallèles à l'intérieur d'une même bande, mais donnent un maximum au lieu d'un minimum. On peut comparer les unes aux autres les variations de ces rapports en traçant sur un même diagramme les courbes donnant les variations des intensités des têtes de bandes. Ainsi les courbes de la figure 2 donnent, toujours en fonction de la concentration portée en abscisses, la variation des rapports suivants portés en

---

([3]) N. P. Prot, R. Delbourgo et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1306.

ordonnées :

(1) $$\frac{I_{C_2(0,0)}}{I_{CH(3\,900)}};$$

(2) $$\frac{I_{C_2(1,0)}}{I_{CH(4\,900)}};$$

(3) $$\frac{I_{CH(4\,300)}}{I_{CH(3\,900)}}.$$

Le maximum de chacune de ces courbes situé entre 5 et 6 % de butane est extrêmement net. Sur cette figure 2 la courbe relative à la tête de bande du radical C_2 (2, 0) n'a pas été tracée : c'est la courbe inférieure de la figure 1 comportant un minimum.

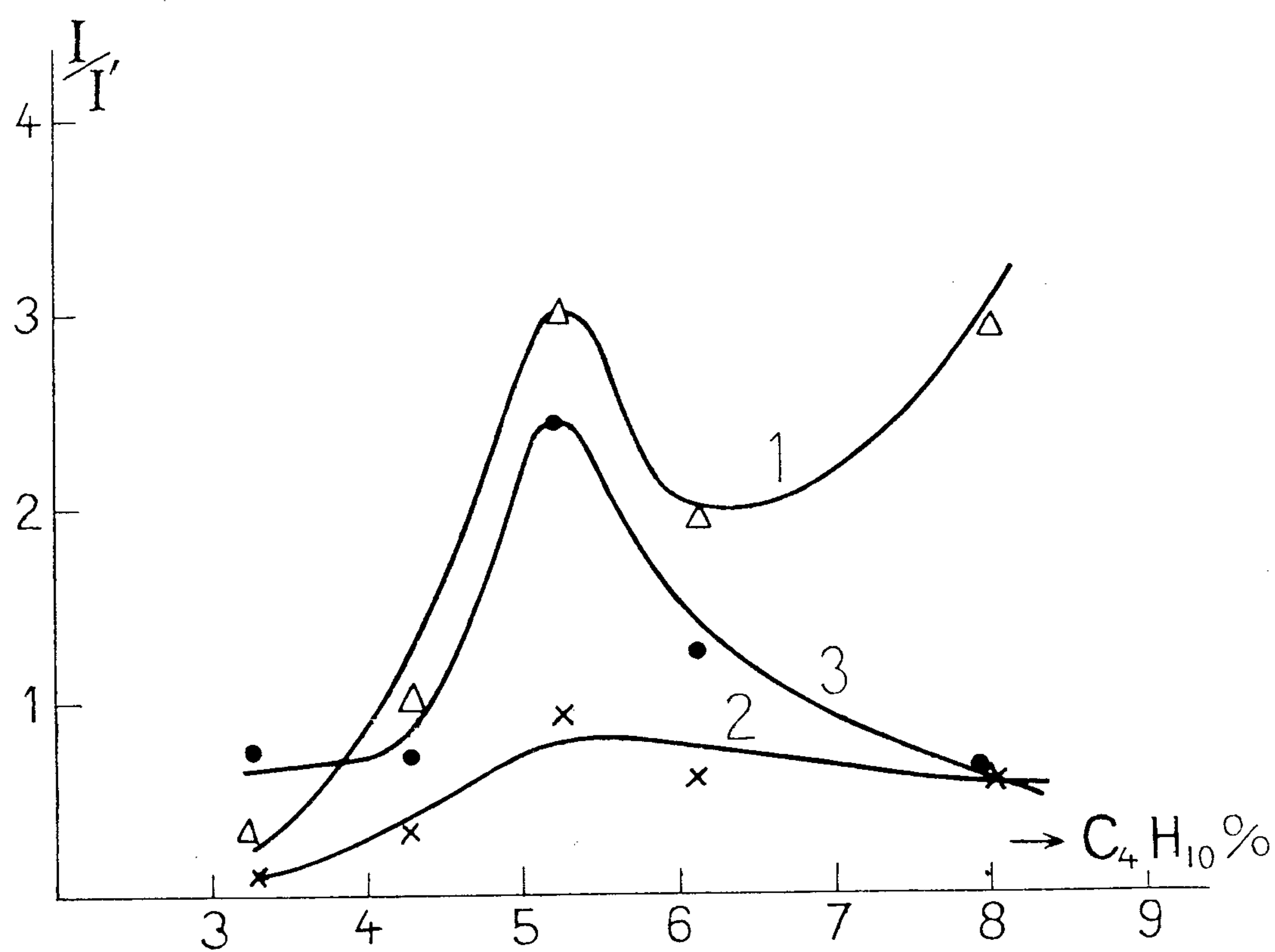


Fig. 2.

En résumé, l'étude spectrographique de l'évolution de la flamme aux basses pressions et en fonction de la concentration du mélange combustible, permet de mettre en évidence le fait qu'au voisinage d'une teneur de 5 à 6 % en hydrocarbure la propriété étudiée (rapport des intensités de deux têtes de bandes) subit une variation particulière et nettement différente de ce qu'elle est pour les autres concentrations.

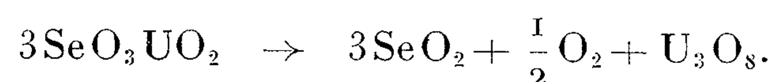
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des réactions entre l'anhydride sélénieux et l'oxyde uranique.* Note (*) de Mlle **Renée Claude**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Par réaction de l'oxyde uranique sur l'anhydride sélénieux il se forme, par voie sèche du sélénite d'uranyle. Par voie humide on obtient du sélénite acide d'uranyle qui se transforme en séchant à 160° en pyrosélénite et en chauffant à 290° en sélénite.

J'ai étudié l'action de l'oxyde uranique UO_3 sur l'anhydride sélénieux pris à l'état sec ou en solution.

Un mélange pulvérisé dans la proportion d'une molécule d'oxyde uranique pour trois molécules d'anhydride sélénieux est chauffé à 350° pendant 6 h en tube scellé et ensuite à 450° à l'air libre jusqu'à poids constant afin d'éliminer l'excès d'anhydride sélénieux.

La composition déterminée par l'analyse donne un rapport SeO_2/UO_3 très voisin de 1 (à 1 % près), ce qui correspond à la formule SeO_3UO_2. Ce produit que j'appelle sélénite d'uranyle est stable jusqu'à 550°. A partir de cette température il se décompose suivant la réaction



$$3SeO_3UO_2 \rightarrow 3SeO_2 + \frac{1}{2}O_2 + U_3O_8.$$

Il est insoluble dans l'eau. Sa solubilité dans les solutions d'anhydride sélénieux est faible et correspond à un rapport $SeO_3UO_2/SeO_2 = 0,005$. Cette solution est d'ailleurs instable et précipite sous forme de sélénite acide $(SeO_3H)_2UO_2$.

Le sélénite d'uranyle est soluble dans les acides forts et dans les solutions concentrées de carbonate de sodium, il est insoluble dans l'acide acétique.

Une faible quantité d'oxyde uranique se dissout dans une solution aqueuse d'anhydride sélénieux en donnant une solution instable qui précipite après un temps variable suivant la proportion d'oxyde uranique ajouté et la concentration de la solution d'anhydride sélénieux. Le dépôt formé a été analysé et correspond à un rapport $SeO_2/UO_3 = 2$.

La solution peut « dissoudre » une nouvelle quantité d'oxyde uranique, il y a ensuite précipitation dans les mêmes conditions que précédemment. Le poids maximum d'oxyde uranique qui peut ainsi être transformé en sélénite acide d'uranyle $(SeO_3H)_2UO_2$ correspond à la réaction



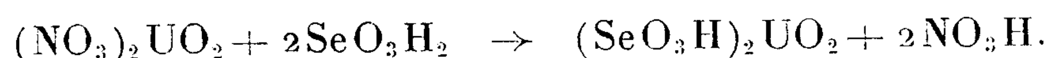
$$2SeO_3H_2 + UO_3 \rightarrow (SeO_3H)_2UO_2 + H_2O.$$

Pour obtenir un produit pur il est préférable de cesser l'addition d'oxyde uranique dès que l'on observe la précipitation du sélénite acide d'uranyle. Le

(*) Séance du 19 décembre 1955.

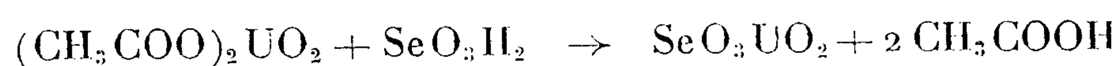
rapport d'oxyde uranique ajouté à l'anhydride sélénieux contenu dans la solution est alors voisin de 0,1.

J'observe aussi la précipitation partielle de sélénite acide d'uranyle et formation d'acide nitrique par addition de nitrate d'uranyle à une solution d'anhydride sélénieux



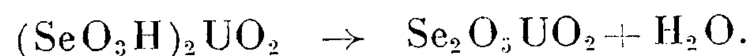
$$(NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3H_2 \rightarrow (SeO_3H)_2UO_2 + 2NO_3H.$$

Si l'on remplace le nitrate par de l'acétate d'uranyle, l'acide acétique libéré est un acide plus faible que l'acide nitrique et il y a formation totale de sélénite d'uranyle d'après la réaction



$$(CH_3COO)_2UO_2 + SeO_3H_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + 2\,CH_3COOH$$

Le sélénite acide d'uranyle étudié à la thermobalance donne à partir de 160° le pyrosélénite :



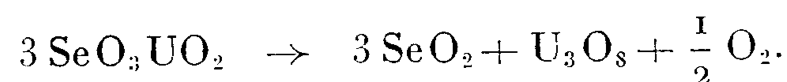
$$(SeO_3H)_2UO_2 \rightarrow Se_2O_5UO_2 + H_2O.$$

de 290° à 350° le pyrosélénite se transforme en sélénite :



$$Se_2O_5UO_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + SeO_2$$

et au-dessus de 550° il y a décomposition en oxyde :



$$3\,SeO_3UO_2 \rightarrow 3\,SeO_2 + U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2.$$

Le sélénite acide s'hydrolyse à froid et se transforme en sélénite d'uranyle. Il est décomposé par la soude en passant à l'état de sélénite de sodium et d'uranate de sodium. L'ammoniaque a une action semblable.

Il est soluble dans les acides forts, dans une solution concentrée de carbonate de sodium et insoluble dans l'acide acétique concentré.

Les spectres de diffraction de rayons X de l'anhydride sélénieux et de chacun des trois produits que j'ai séparés sont bien différents et confirment l'individualité de chacun d'eux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouvel acétate basique de cuivre.*

Note de M. **Jean Gauthier**, présentée par M. Paul Pascal.

On décrit un nouvel acétate basique de cuivre, de formule $Cu(CH_3COO)_2$, $3Cu(OH)_2$, $2H_2O$, préparé depuis longtemps, mais non reconnu comme individualité chimique. On en donne plusieurs préparations et quelques propriétés.

Pour simplifier l'écriture des formules des sels basiques, on peut convenir de les représenter par un symbole (x, y, z), où x, y, z, entiers et petits, désignent les nombres respectifs de molécules de sel neutre, de base et d'eau qu'on peut distinguer dans la formule globale. On a décrit en

particulier ([1]), ([2]) trois acétates basiques de symboles (2, 1, 5); (1, 1, 5); (1, 2, 0), dont nous avons pu répéter la préparation et vérifier la composition.

De plus, Proust ([3]), Phillips ([4]), Berzelius ([1]), en traitant le « vert-de-gris » [sel (1, 1, 5)] par l'eau en excès, obtiennent une poudre *verte*, à 63-64 % de Cu O, à laquelle Berzelius attribue une composition, qui, avec la notation moderne, s'écrit $Cu(CH_3COO)_2$, 2 CuO, $1{,}5H_2O$. Proust ([3]), ([4]), Berzelius ([1]), obtiennent cette même poudre *verte* en faisant digérer de l'hydroxyde de cuivre dans une solution d'acétate neutre. Berzelius ([1]) prépare le même produit (tantôt *bleu*, tantôt *vert*) par trois autres procédés différents.

Sabatier ([6]), par action de l'hydroxyde sur l'acétate neutre dissous, obtient un sel *vert*, auquel il attribue la formule (1, 2, 0), alors que Roux ([2]) signale le même sel (1, 2, 0) comme étant *bleu*.

Iofa, Kobryn et Glyachko ([7]), traitant l'acétate neutre dissous par la chaux, en précipitent un sel *vert*, sel (1, 2, 0) d'après eux. Les expériences de Berzelius et des autres auteurs ont été reprises d'une façon systématique et conduisent au résultat suivant : on obtient dans un cas un sel *bleu*, contenant un peu plus de 50 % de cuivre [sel (1, 2, 0) : Cu % calculé : 50,59], et dans tous les autres cas, un sel *vert* contenant un peu moins de 50 % de cuivre, alors que le sel vert de Berzelius devrait contenir 51,8 % de ce métal.

Devant les résultats régulièrement trop faibles obtenus, on a pensé à la possibilité d'avoir un sel (1, 3, *z*), comme il en existe à l'état naturel sous forme de minéraux (brochantite, langite, atacamite, gerhardite), et comme on en prépare facilement des échantillons au laboratoire. On remarquera que Phillips lui-même ([4]) avait prévu un tel type de sel et qu'il donne une analyse rapportée au sel déshydraté. On remarquera également que Berzelius n'a tenu aucun compte des indications de Phillips, pas plus d'ailleurs que tous ceux qui se sont occupés de ces sels ([6]), ([7]), ([8]).

Dubsky, Tesarik et Okac ([8]) pensent avoir préparé un sel (1, 3, 1), mais leur analyse est incomplète.

P. Deschamps ([9]) et M. Geloso et P. Deschamps ([10]) signalent un sel du

([1]) BERZELIUS, *Ann. Physik*, 78, 1824, p. 233-256.
([2]) ROUX, *Rev. Scient.*, 24, 1846, p. 5-20.
([3]) *Ann. Chim.*, 32, 1800, p. 26.
([4]) *Ann. Philos.*, 4, 1822, p. 161-165.
([5]) *J. Phys. Chim. Hist. Nat. Arts*, 61, 1804, p. 110-117.
([6]) SABATIER, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 101-104.
([7]) IOFA, KOBRYN et GLYACHKO, *Zhur. priklad. Khim.*, 3, 1930, p. 366-374.
([8]) *Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie*, 2, 1930, p. 266-287.
([9]) *Thèse*, Paris, 1948.
([10]) *Anal. Chim. Acta*, 7, 1952, p. 127-140.

type (1, 3), mais ne l'ont pas isolé et ne donnent pas sa teneur en eau.

On peut classer en trois catégories les préparations de ce sel *vert* :

A. *Précipitation.* — On précipite par l'ammoniaque concentrée, à chaud ou à froid, une solution à 13 ou à 6 % en poids (respectivement), d'acétate neutre, en ajoutant la base goutte à goutte, sans excès. La formation du sel est instantanée à chaud, plus longue à froid (préparations 3 et 5 de Berzelius).

La précipitation des 3/4 du cuivre d'une solution à 6 % par la chaux à froid donne le même corps (procédé des auteurs russes).

La précipitation à froid d'une solution à 6 % par la soude en pastilles (quantité allant de 33 à 75 % de la quantité nécessaire pour précipiter tout le cuivre sous forme d'hydroxyde) donne un précipité vert, dont le poids est proportionnel à la quantité de soude ajoutée (expériences personnelles).

B. *Synthèse.* — La synthèse directe, par action de l'acétate neutre dissous sur l'hydroxyde fraîchement préparé, donne un sel *vert*, si la solution est diluée; un sel *bleu* [sel (1, 1, 5)] qui se transforme en sel vert si la solution est assez concentrée. [La solution est saturée à 6,71 % en poids à 25° C, Sandved [11]]. La transformation en sel le plus basique est accélérée par chauffage (préparations de Berzelius, Proust, Sabatier).

C. *Décomposition.* — Les trois sels basiques connus [sels (2, 1, 5), (1, 1, 5) et (1, 2, 0)] se décomposent au contact de l'eau. La décomposition des deux premiers est rapide à froid (quelques dizaines de minutes), très rapide à 50-60°. Le dernier demande un à deux jours à froid. A 60°, la décomposition est plus complète (noircissement).

Dans tous les cas, on transforme d'abord les sels initiaux, *bleus*, en une solution d'acétate neutre et un précipité *vert-jaunâtre.*

La teneur en cuivre des sels obtenus ne permet pas à elle seule de les identifier. C'est par suite d'analyses portant sur le cuivre seul que les auteurs antérieurs n'ont pas reconnu la nature exacte du sel vert. Voici quelques analyses complètes de divers échantillons (microdosage de C et H, dosage de Cu par électrolyse) :

	Cu %.	C %.	H %.
Sel précipité par NH_3 à chaud	49,58	9,60	3,23
» » par $Ca(OH)_2$ à froid	49,52	9,55	3,11
» » par NaOH à froid	49,82	9,41	3,16
Sel obtenu par synthèse directe	49,33	9,45	3,07
Sel obtenu par décomposition du sel (1, 1, 5)	49,56	9,74	3,29
Pourcentages calculés :			
pour le sel (1, 3, 1)	51,62	9,75	2,86
» » (1, 3, 2)	49,80	9,41	3,16

[11] *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2967-2970.

Les résultats sont nettement en faveur d'un sel (1, 3, 2), alors que formiates et sels minéraux donnent surtout des sels (1, 3, 0).

Le sel (1, 3, 2) est insoluble dans l'eau. Il est décomposé lentement à froid, plus rapidement à chaud par ce liquide, en libérant l'oxyde noir CuO. Chauffé à l'étuve à 100°, il se décompose également en noircissant. Traité à froid par une solution saturée d'acétate neutre, il gonfle en donnant une masse bleue de sel (1, 1, 5).

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation de polyphosphates par chromatographie sur colonne.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Ebel** et **Norbert Busch** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont réalisé par chromatographie par échange d'ions la séparation de plusieurs polyphosphates, parmi lesquels les penta et hexaphosphates, qui n'avaient pas encore été isolés à l'état pur.

Dans des Notes précédentes [2], [3], [4], nous avons décrit une méthode d'analyse d'un mélange de poly et métaphosphates par chromatographie sur papier. Cette technique réalise la séparation des métaphosphates cycliques (triméta et tétramétaphosphates) et des polyphosphates compris entre l'ortho et le décaphosphate. Nous nous sommes ensuite efforcés de mettre au point des méthodes qui ne soient pas uniquement, comme la chromatographie sur papier, des techniques de caractérisation, mais permettent de séparer de plus grandes quantités de produits. Nous avons ainsi étudié le fractionnement de mélanges de phosphates condensés par précipitation par divers composés organiques basiques [5], [6]. Ces réactifs permettent d'enrichir un mélange de polyphosphates en une catégorie déterminée de polyphosphates, mais non d'isoler un polyphosphate pur.

La chromatographie sur colonne nous a permis de résoudre ce problème. Nous avons d'abord essayé de reproduire sur colonne les conditions opératoires réalisées dans la chromatographie sur papier : nous avons utilisé une colonne de poudre de cellulose et, comme éluants, les solvants mis au point pour la chromatographie sur papier. Avec les solvants acides (type : isopropanol 70 cm^3; eau 30 cm^3; acide trichloracétique 4 g; ammoniaque 0,3 cm^3), on obtient des séparations dans le même ordre que dans

(*) Séance du 9 janvier 1956.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle M. Blanck.

(2) J. P. Ebel et Y. Volmar, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 415.

(3) J. P. Ebel, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 991 et 998.

(4) J. P. Ebel, *Mikrochimica Acta*, 6, 1954, p. 679.

(5) J. P. Ebel et J. Colas, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 173.

(6) J. P. Ebel, J. Colas et N. Busch, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1087.

la chromatographie sur papier. L'orthophosphate et le pyrophosphate sont nettement séparés, mais à partir du triphosphate il apparaît un phénomène gênant : il se produit une hydrolyse partielle des divers polyphosphates et il est impossible de les isoler à l'état pur. Avec les solvants alcalins (type : isopropanol 40 cm^3 ; isobutanol 20 cm^3 ; eau 39 cm^3 ; ammoniaque 1 cm^3), cette hydrolyse est évitée et l'on peut séparer l'orthophosphate, les métaphosphates cycliques et l'ensemble des polyphosphates. Mais, comme dans la chromatographie sur papier, on n'a pas de séparation suffisante à l'intérieur de ce dernier groupe. La chromatographie sur colonne de cellulose ne permet donc pas de réaliser une séparation convenable des divers polyphosphates.

Nous nous sommes alors adressés à la chromatographie par échange d'ions, récemment appliquée à certains poly et métaphosphates par Rieman et ses collaborateurs ([7]), ([8]). Ces auteurs ont réalisé sur un échangeur anionique la séparation quantitative des ortho, pyro tri, triméta et tétramétaphosphates.

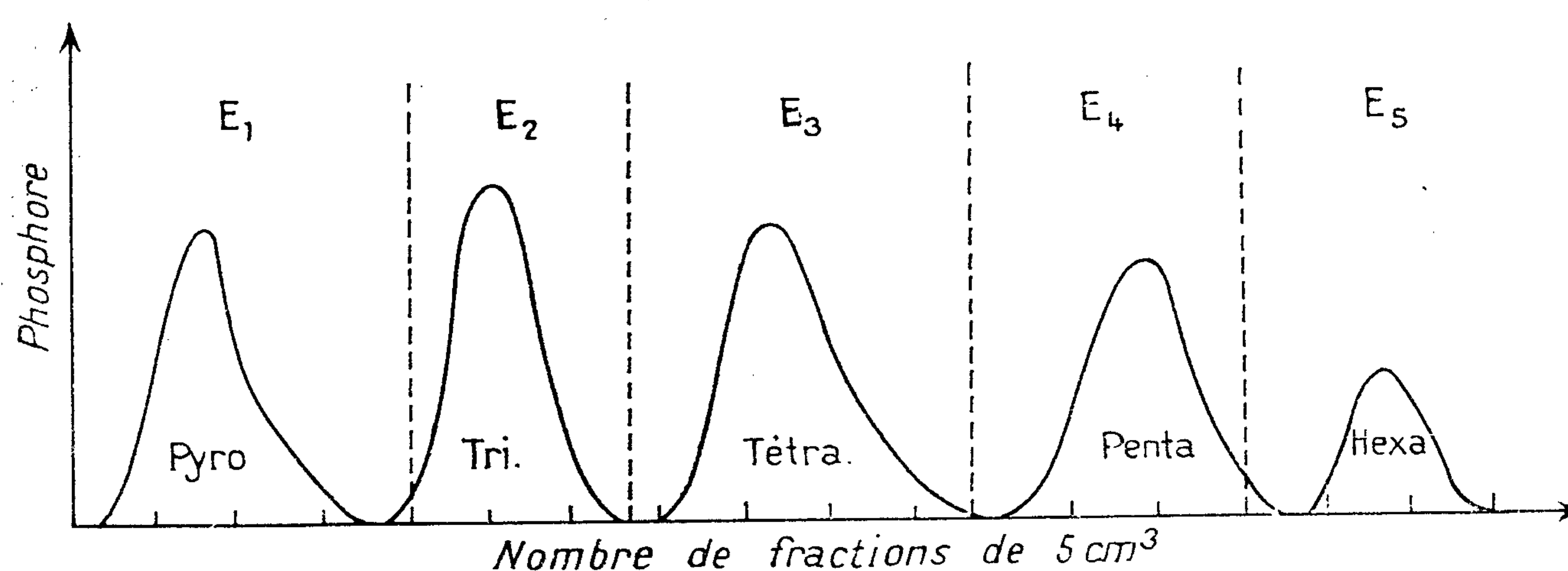


Fig. 1. — Courbe d'élution d'un mélange de polyphosphates de sodium.
Éluants employés : x M KCl + 0,005 M maléate de Na.
Valeurs de x : 0,22 dans E_1 ; 0,24 dans E_2 ; 0,26 dans E_3 ; 0,28 dans E_4 ; 0,30 dans E_5.

phosphates. Le but que nous nous proposions était essentiellement de réaliser l'isolement des polyphosphates supérieurs au triphosphate, qui, à l'exception du tétraphosphate, n'ont jamais été obtenus à l'état pur. Dans nos expériences, nous avons utilisé la même résine anionique polystyrène divinylbenzène (10 % de divinylbenzène) (Dowex I-X 10). La hauteur de la colonne de résine était de 20 cm, son diamètre de 2 cm. La colonne a d'abord été équilibrée avec la solution tampon suivante : 0,22 M KCl + 0,005 M maléate de sodium (pH 6,8). Le mélange de polyphosphates à fractionner était constitué par 0,1 g d'un verre polyphosphorique (rapport

([7]) J. Beukenkamp, W. Rieman et S. Lindenbaum, *Anal. Chem. U. S. A.*, 26, 1954, p. 505.
([8]) S. Lindenbaum, T. V. Peters et W. Rieman, *Anal. Chim. Acta*, 11, 1954, p. 530.

$Na^2O : P^2O^5 = 8 : 5$), dont l'analyse par chromatographie sur papier a montré qu'il renfermait les pyro, tri, tétra, penta et hexaphosphates de sodium. Le premier éluant était constitué par la solution tampon précédente. La vitesse d'écoulement a été réglée à 1 cm^3/mn. Les fractions recueillies ont été analysées qualitativement par chromatographie sur papier et quantitativement par dosage du phosphore après minéralisation. Chaque fois que la plus grande partie d'un polyphosphate était éluée, nous avons remplacé l'éluant précédent par un éluant plus concentré en chlorure de potassium. La figure 1 indique la composition des éluants employés et montre les séparations obtenues : on a une séparation, non seulement du pyro et du triphosphate, mais également des tétra, penta et hexaphosphates. La même séparation a été obtenue après enrichissement du verre polyphosphorique précédent en ses polyphosphates supérieurs, en le traitant par le réactif : orthotolidine 1 % dans de l'acide acitique 50 %, qui laisse en solution le pyrophosphate, le triphosphate et une partie du tétraphosphate et précipite les polyphosphates supérieurs ([5]). Les quantités de penta et d'hexaphosphates recueillies sont alors bien supérieures.

Nous nous efforçons actuellement de réaliser également la séparation des polyphosphates supérieurs à l'hexaphosphate. Nous signalons que les penta et hexaphosphate n'avaient pas encore été obtenus à l'état pur. L'étude physique et chimique de ces nouveaux polyphosphates isolés est en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de « poly-benziles » et de « poly-stilbènes »* Note (*) de MM. **Josef Schmitt, Jean Boitard, Michel Suquet** et **Pierre Comoy**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans plusieurs Mémoires ([1]), ([2]), ([3]) nous avons indiqué que le chlorure de phénylacétyle, en milieu sulfocarbonique et en présence de chlorure d'aluminium, réagit facilement sur lui-même pour conduire à des chaînes moléculaires plus ou moins longues suivant les conditions de travail. Le blocage du groupement chlorure d'acide terminal a été effectué par l'introduction dans le milieu réactionnel soit d'alcool méthylique soit d'un récepteur aromatique : le benzène, le toluène ou l'anisol. Par emploi de ces trois composés nous avons obtenu des produits présentant deux et trois fois la configuration des désoxybenzoïnes (I*a*, *b*, *c*), (II*a*, *b*, *c*), (III*a*, *b*, *c*). Ces neuf poly-cétones nous ont

---

(*) Séance du 23 janvier 1956.

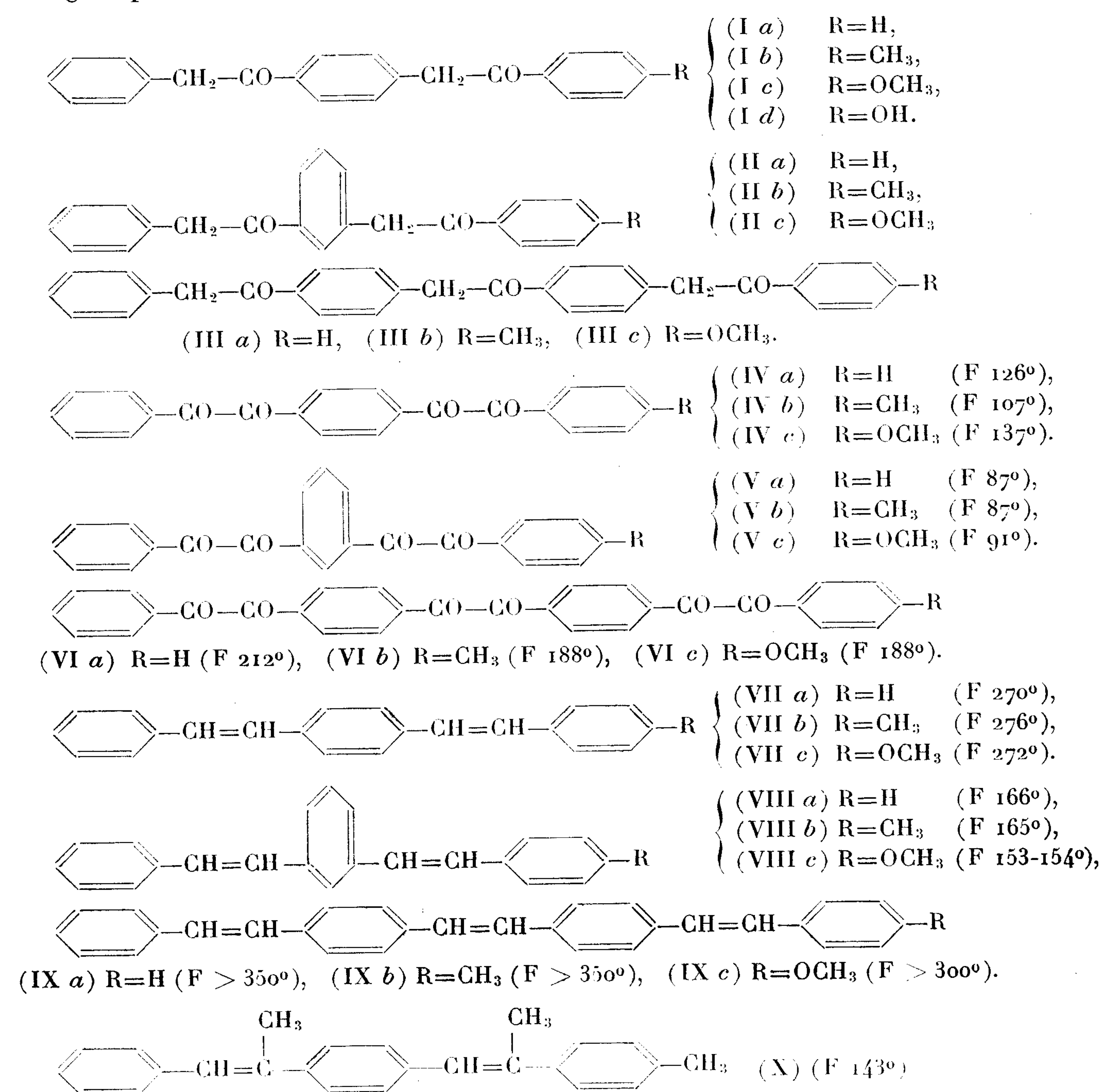
([1]) J. Schmitt, M. Suquet, J. Boitard et P. Comoy, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2538.

([2]) J. Schmitt et J. Boitard, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1033.

([3]) J. Schmitt, M. Suquet et P. Comoy, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1055.

servi de base, comme nous l'avions annoncé ([1]), à un certain nombre de réactions dont quelques-unes font l'objet de cette publication.

L'oxydation des groupements méthyléniques par chauffage avec le bioxyde de sélénium, au reflux de l'acide acétique, selon Haat et coll. ([4]), fournit avec d'excellents rendements les tétracétones (IV*a*, *b*, *c*) et (V*a*, *b*, *c*) ainsi que les hexacétones (VI*a*, *b*, *c*). Tous ces produits non encore connus se présentent sous la forme de corps bien cristallisés, plus ou moins jaunes suivant le nombre des groupements carbonyle présents.



La préparation de poly-stilbènes à partir des mêmes polydésoyybenzoïnes a été conduite grâce à une modification de la méthode classique de Ponndorf, à savoir le simple chauffage de la polycétone à transformer avec une quantité au

---

([4]) Hatt, Pilgrim et Hurran, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 93.

moins stœchiométrique d'isopropylate d'aluminium sans addition de solvant et à température élevée : à partir de 180° on observe le dégagement d'acétone qui marque la formation de l'alcool secondaire dérivant de la cétone mise en œuvre et, en élevant graduellement la température à 270°, on provoque la déshydratation de l'alcool en composé éthylénique; celui-ci est ensuite séparé de l'alumine, à laquelle il se trouve mêlé, par un traitement acide ou alcalin ou encore par distillation.

Cette technique simple et rapide constitue une méthode générale de préparation des composés éthyléniques à partir de dérivés cétoniques ou alcooliques; elle s'effectue en milieu neutre, évitant par conséquent toute isomérisation; enfin, se rapprochant de la méthode utilisant l'alumine comme déshydratant, elle présente sur celle-ci l'avantage que le départ d'eau a lieu en milieu homogène. Les « bi-stilbènes » (para, VII *a*, *b*, *c*; méta, VIII *a*, *b*, *c*) et les tri-stilbènes (IX *a*, *b*, *c*) sont ainsi facilement obtenus; ils sont doués d'une remarquable stabilité et les termes les plus élevés ont été sublimés en petite quantité à des températures voisines de 350°. Un seul était déjà connu : le styryl-4 stilbène (VII *a*) (5). Les bi-stilbènes à substitution para sont légèrement jaunes avec une fluorescence verdâtre; les bi-stilbènes à structure méta sont incolores avec une fluorescence bleue à l'état solide; enfin, les tri-stilbènes sont jaune citron. Tous montrent en solution très étendue une fluorescence bleu-violet intense. Les points de fusion des produits à substitution para sont toujours les plus élevés que ce soit dans la série des polydésoxybenzoïnes, dans celle des polybenziles ou dans celle des poly-stilbènes.

Enfin les poly-désoxybenzoïnes réagissent facilement avec les dérivés organomagnésiens. Ainsi l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur (I *b*) conduit à (X) où l'on retrouve deux fois le motif moléculaire de l'α-méthylstilbène.

Nous nous proposons de publier ultérieurement l'introduction de soufre et d'azote dans ces molécules ainsi que les transpositions benziliques des polybenziles.

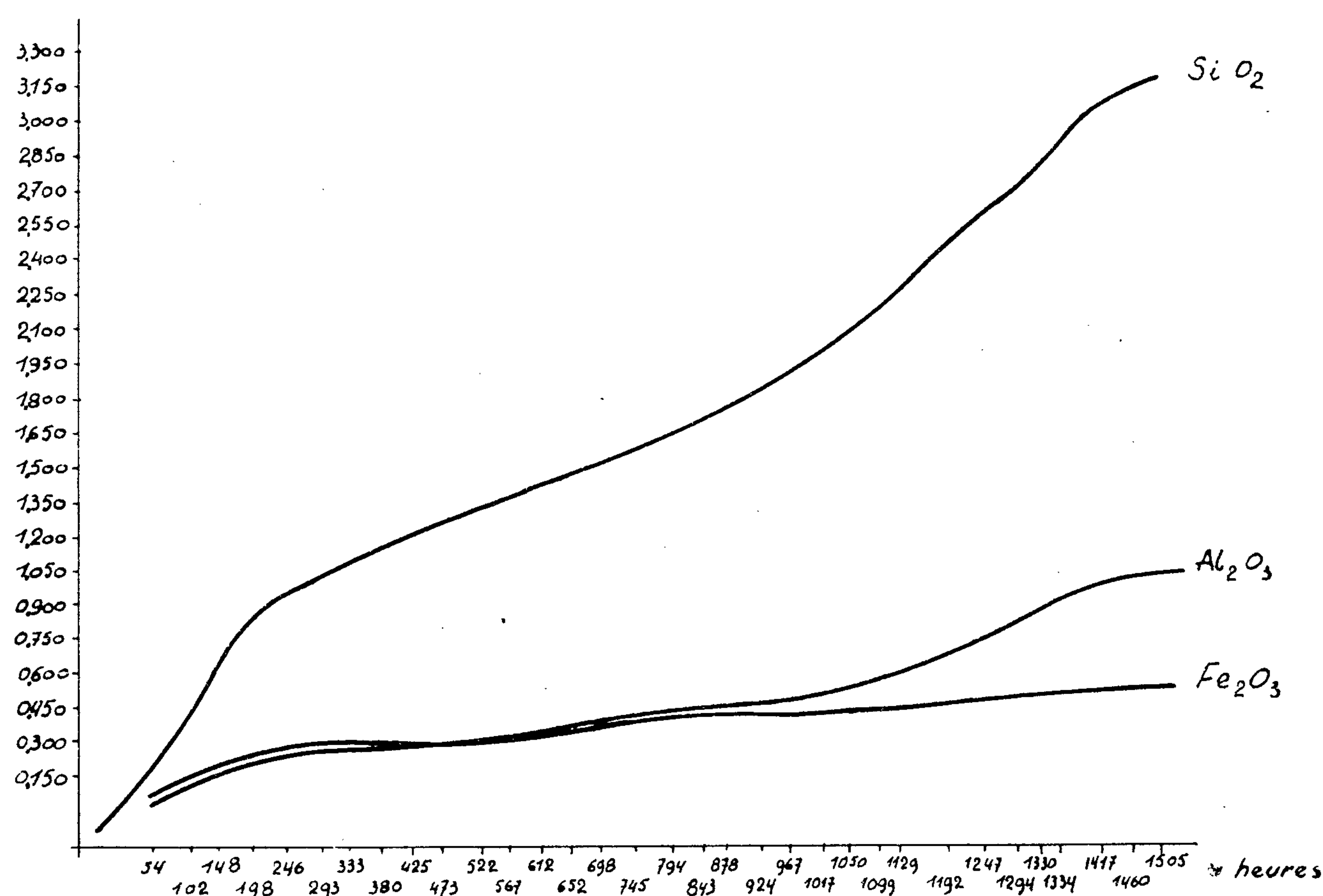
MINÉRALOGIE. — *L'altération des minéraux micacés par l'acide carbonique.* Note de M. **Jean van Keymeulen**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans cette Note, nous présentons quelques données complémentaires au sujet du comportement des minéraux minacés soumis, en milieu aqueux et à la température ambiante, à l'action du CO_2. Le dispositif expérimental a été décrit dans des communications antérieures (1), nous n'en rappelons ici que l'essentiel. Les minéraux, placés dans un courant de CO_2, sont

(5) Kauffmann, *Chem. Ber.*, 50, 1917, p. 524.

(1) J. van Keymeulen et W. Dekeyser, *Comptes rendus*, 232, 1953, p. 1367.

léchés par de l'eau distillée. Le dispositif est tel qu'il constitue un circuit fermé, et les produits d'une réaction des micas avec CO_2 sont entraînés vers un ballon collecteur où ils sont accumulés. Des filtres à pores très fins sont intercalés dans le circuit pour empêcher que de fins feuillets ne soient entraînés. La durée d'un essai est de l'ordre de 1500 h. A des intervalles réguliers, des analyses d'échantillons prélevés dans le ballon collecteur sont effectués. Le liquide à analyser est d'abord passé sur un filtre à membrane, SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3 sont ensuite dosés par la méthode décrite par Rude Henin [2].



La figure 1 en montre le résultat, elle représente, en fonction du temps exprimé en heures, les concentrations trouvées, le minéral de départ étant une muscovite de Kitotolo (Congo belge).

Nous en concluons que des minéraux micacés, soumis à l'action de CO_2, se dissolvent chimiquement. Au début de la réaction, les vitesses de dissolution sont les plus grandes. La proportion Si/Al nous montre également que l'aluminium présent dans les sites tétraédriques entre en solution aussi bien que l'aluminium des sites octaédriques.

([2]) *Colorimetric Methods for rapid analysis oh silicate Materials*, Stockholm, 1947.

Dans le cas où la biotite est utilisée, on constate assez rapidement la formation d'un produit gélatineux flottant dans le ballon collecteur. L'analyse montre qu'il s'agit de $Fe(OH)_3$ englobant de minces feuillets de biotite. Ces feuillets ont des dimensions très supérieures aux pores du filtre. En ajoutant une petite quantité d'acide tartrique dans le liquide pour tenir les ions Fe^{+++} en solution, on constate aussi la présence de ces feuillets. Il est par conséquent difficile de conclure si ces feuillets sont une néoformation de biotite ou s'ils sont produits par la réagglomération de feuillets de dimensions beaucoup plus petites. Cette dernière alternative nous semble beaucoup plus probable.

Des analyses rœntgénographiques du produit de départ sont en cours afin de vérifier si la dissolution ne donne pas lieu à la formation de couches interstratifiées.

MINÉRALOGIE. — *Microdureté des charbons et des cokes en fonction du degré de houillification.* Note de M. **Boris Alpern**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La mesure de la microdureté des charbons et des cokes a été entreprise en raison notamment de l'hétérogénéité fondamentale de ces corps qui enlève à la macrodureté une partie de son intérêt.

Les mesures ont été faites avec le microscope et le microduromètre Reichert. La pièce d'empreinte en diamant vient se placer dans l'axe optique du microscope, juste à la place de l'objectif, par un simple mouvement de translation.

Le diamant est une pyramide, à base carrée, d'angle au sommet $\alpha = 136°$ qui laisse une empreinte de diagonale d, dont la surface S a pour valeur

$$S = \frac{d^2}{2 \sin \frac{\alpha}{2}} = \frac{d^2}{1,8544}$$

La charge étant P, la microdureté M est alors définie par

$$M(\text{kg/mm}^2) = \frac{P}{S} = \frac{1,8544\,P}{d^2}.$$

Il a été établi que la relation entre la charge P et l'empreinte d est du type

$$P = ad^n \qquad \text{(Loi de Meyer)}.$$

L'exposant n ne dépend que de la matière à mesurer et se trouve le plus souvent compris dans l'intervalle 1,8-2,2. La microdureté varie donc avec la charge sauf pour $n = 2$. En coordonnées logarithmiques chaque corps peut alors être défini par la droite :

$$\operatorname{Log} P = n \log d + \log a,$$

tracée à partir des valeurs de d pour une série de charges croissantes.

L'empreinte déterminée par la pression du diamant sur la surface de l'échantillon soigneusement poli n'est pas toujours régulière. On mesure alors au moyen d'un micromètre oculaire spécial, la diagonale *d* du carré parfait qui encadre le plus exactement possible l'empreinte.

Par ailleurs, si pour certains corps l'empreinte est visible et permanente (cas des charbons), pour d'autres (cas des corps parfaitement élastiques comme les cokes et les anthracites), elle n'est visible qu'au moyen d'un artifice consistant, par exemple, à recouvrir la surface d'une mince pellicule d'une solution de rhodopas dans l'acétone. Ce procédé introduit, dans le cas du charbon, une erreur systématique par défaut d'environ 10 %.

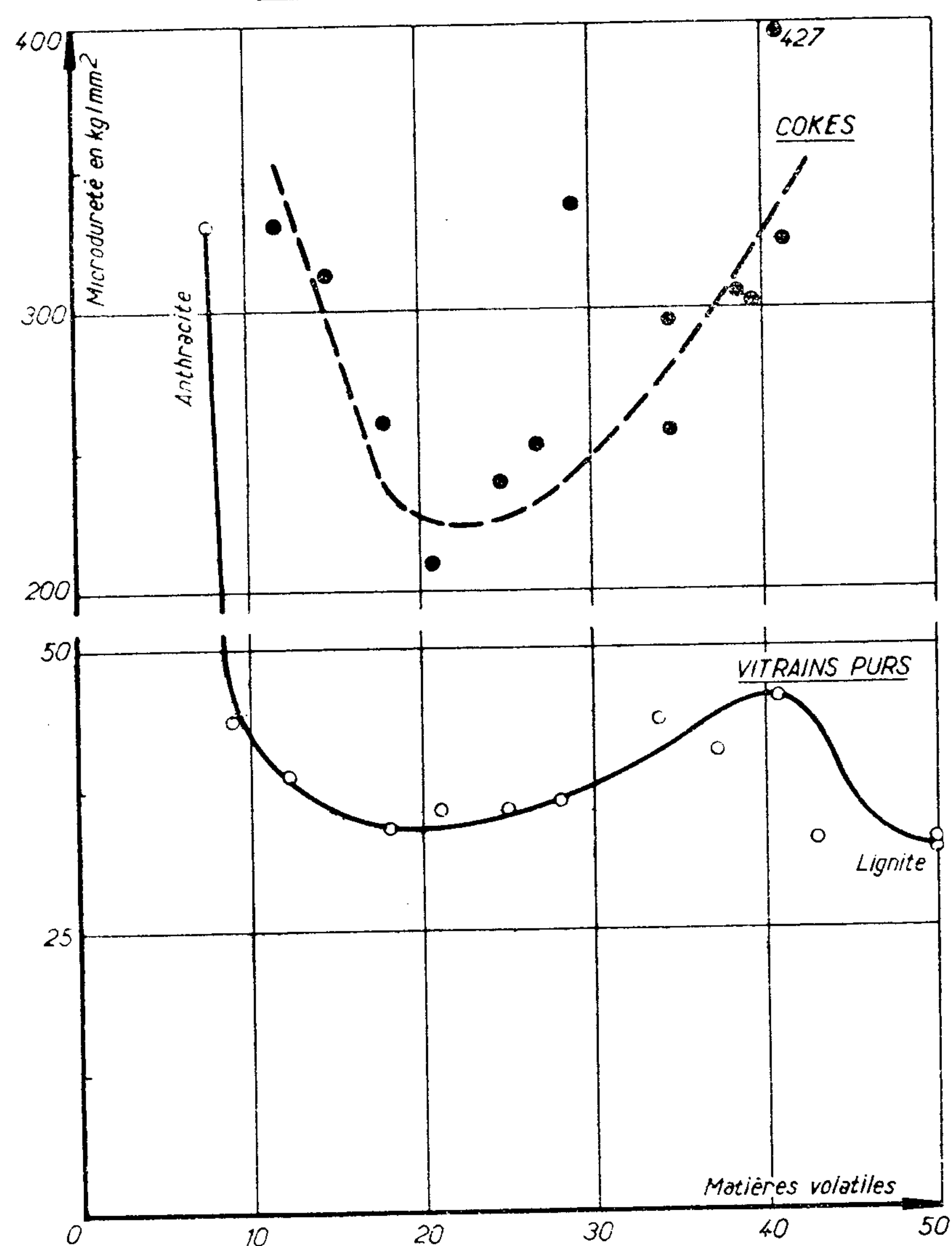


Fig. 1.

Nous avons étudié dans ce travail les points suivants :

1° *La microdureté des charbons en fonction de leur degré de « houillification »* depuis les lignites jusqu'aux anthracites. Les mesures n'ont porté que sur le constituant le plus abondant et le mieux défini des charbons, c'est-à-dire le

vitrain. La courbe de la figure 1 montre que la valeur la plus basse correspond aux lignites, la plus élevée aux anthracites. Pour les charbons situés entre ces deux extrêmes les valeurs les plus élevées correspondent aux flambants secs d'une part (40 % de matières volatiles), aux charbons maigres d'autre part (10 % de matières volatiles). Le minimum de la courbe correspond à la limite inférieure des charbons gras à environ 20 % de matières volatiles.

2° *La microdureté des cokes en fonction du rang du charbon dont ils proviennent*. La figure 1 montre que ce sont les charbons gras à coke (20 à 25 % de matières volatiles) qui donnent les cokes de microdureté la plus basse. Les cokes de flambants secs et de maigres, qui ne sont d'ailleurs utilisés qu'en mélanges, ont une microdureté très sensiblement plus élevée.

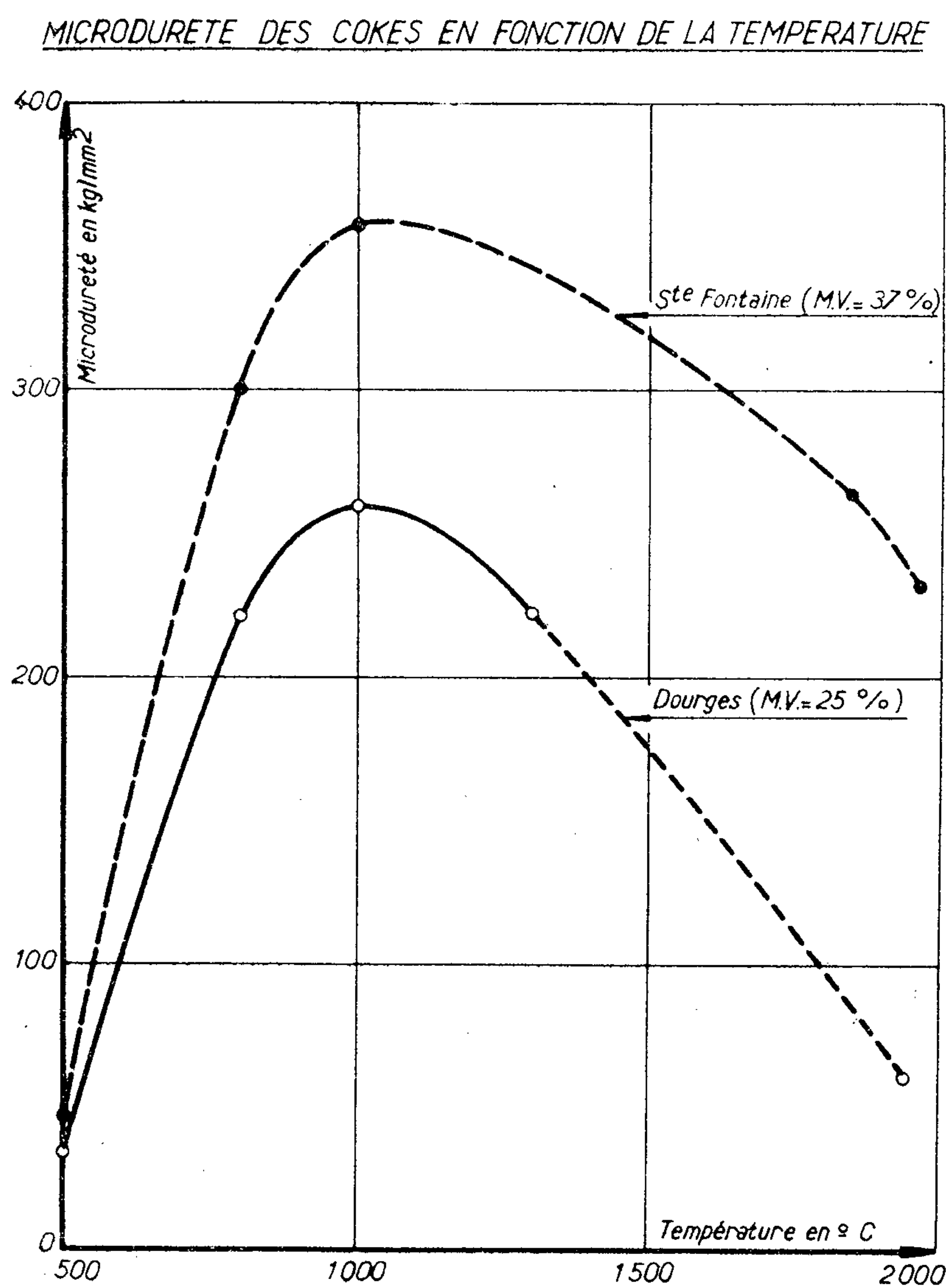


Fig. 2.

3° *La température de cuisson* des cokes industriels n'étant pas toujours bien définie nous avons enfin étudié l'influence de ce facteur sur la microdureté des cokes et constaté (*fig.* 2) :

que les semi-cokes 500° ont une microdureté comparable à celle des charbons ;

que la courbe passe par un maximum à 1000°, qui est la température de carbonisation industrielle la plus courante;

qu'il se produit une baisse vers 2000°, phénomène qui reste à élucider et également à confirmer.

La différence constatée entre les semi-cokes et les cokes n'est pas sans intérêt pratique, car il est probable que l'effet « amaigrissant » de ces produits, en mélange dans une pâte à coke, dépende partiellement de leurs propriétés mécaniques et de leur microdureté. Ajoutons enfin que dans un mélange chacun des constituants (reconnaissable grâce à ses propriétés optiques entre nicols croisés), conserve le plus souvent sa microdureté propre.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la théorie de la cristallisation orientée* (l'épitaxie). *Influence de la température du support et de la sursaturation.* Note de M. **Georges Blisnakov**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans une suite de cas on établit l'existence d'une température critique en dessous de laquelle l'épitaxie ne se fait pas. Cette température est caractéristique pour le couple de cristaux adhérents et pour son orientation [1].

Il faut que le cristal se forme comme un prolongement immédiat du support pour que l'épitaxie apparaisse. Quand il y a une dissemblance, le germe critique à deux dimensions se déformera et c'est pourquoi la barrière énergétique, nécessaire pour la formation du premier réseau contiendra le travail thermodynamique du germe non déformé A_2^0 et le travail de la déformation E^d. Quand la déformation est grande, la formation d'un germe à trois dimensions (le travail nécessaire est A_3) peut être plus facile. Dans ce cas, il n'y aura pas d'orientation.

D'après P. D. Dankoff [2] la condition pour l'orientation est :

$$A_2^d = A_2^0 + E^d \leqq A_3. \tag{1}$$

Puisque $A_2 \ll A_3$ la condition de limite pour l'orientation est $E^d \approx A_3$.

Le travail de la déformation pour un germe carré avec un réseau cubique simple $E^d = (c_{11} + c_{12})\Delta a^2 . a . n_2$ où c_{11} et c_{12} sont les coefficients de l'élasticité et a le paramètre du réseau du cristal déposé, Δa est la différence entre les paramètres des complexes adhérents et n_2 est le nombre des atomes du côté du germe. Selon la formule de G. W. Gibbs $A_3 = 2a^2 n_3^2 \sigma$, où σ est l'énergie superficielle et n_3 est le nombre des particules d'une seule arête du germe cubique. En égalant on trouve pour la plus grande différence admissible

$$\Delta a_{\max} = \left(\frac{2a\sigma}{c_{11} + c_{12}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{n_3}{n_2}. \tag{2}$$

(1) A. Neuhaus, *Z. Electrochem*, 56, 1952, p. 453.

(2) *Troudi vtoroi conferenzii po voprosam korosii*, 5, 1940; 2, 1943, p. 121.

L'épitaxie apparaîtra quand la différence donnée Δa sera $< \Delta a_{max}$. Dankoff suppose à tort que $n_3/n_2 = 1$. L'influence de la température du support et la sursaturation sur l'épitaxie peut s'exprimer par n_3/n_2.

On utilisera un modèle d'un cristal non ionique avec un simple réseau cubique dans lequel les forces n'agissent qu'entre les voisins les plus proches. La sursaturation et la température étant données, les trois germes sont simultanément en équilibre avec leurs vapeurs : 1. un germe cubique; 2. un germe carré sur la face cubique de la même substance et 3. un germe carré et déformé sur un support étranger. De l'équation de Thomson-Gibbs, modifiée par I. Stranski et R. Kaischev ([3]) il résulte que $n_3 = 2\psi/k\text{TS}$ où ψ est le travail nécessaire pour la rupture des liens entre deux particules, T est la température (du support), S est la sursaturation et k est la constante de Boltzmann. En équilibre, les travaux moyens, nécessaires pour le détachement d'une particule d'un côté entier, doivent être égaux. Pour le germe 2 ce travail est $\bar{\varphi}_0 = 3\psi - \psi/n_2^0$, mais pour le germe 3 il est $\bar{\varphi} = 2\psi - \psi_s - \varepsilon - \psi/n_2$ où ψ_s représente le travail nécessaire pour le détachement d'une particule du support et ε est le travail de la déformation se rapportant à une particule du côté. De $\bar{\varphi}_0 - \bar{\varphi}$ on exprime n_2 et en remplaçant n_2^0 par une équation de Thomson-Gibbs $k\text{TS} = \psi/n_2^0$ ([3]) on définit la relation n_3/n_2 et pour Δa_{max} on a

$$(3)\qquad \Delta a_{max} = \left(\frac{2a\sigma}{c_{11} + c_{12}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{\psi - \psi_s - \varepsilon}{k\text{TS}}\right] \times 2.$$

On voit que la sursaturation et la température du support sont de même importance pour l'épitaxie (si l'on néglige l'influence de T sur ψ, ψ_s et ε). Cette équation est modifiée facilement pour la cristallisation des vapeurs, en

$$(2)\qquad \Delta a_{max} = \left(\frac{2a\sigma}{\text{C}_{11} + \text{C}_{12}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{(\psi - \psi_s - \varepsilon)}{\bar{\lambda}\left(1 - \frac{\text{T}}{\text{T}'}\right)}\right] \times 2,$$

où $\bar{\lambda}$ est la chaleur de la sublimation reportée pour une particule et T′ est la première température des vapeurs.

Quand $\psi - \psi_s - \varepsilon > 0$ l'élévation de T (T′ = const) augmente Δa_{max}. Quand $\Delta a_{max} < \Delta a$ il n'y aura pas d'épitaxie. A T élevée, et quand $\Delta a_{max} \geqq \Delta a$ l'épitaxie apparaîtra.

Une généralisation qualitative permet de comprendre qu'aux différents couples adhérents (schémas d'orientation) correspond une température spécifique de l'épitaxie. D'autre part quand T et T′ sont très proches, on peut avoir simultanément des épitaxies dans quelques directions, même une désorientation imaginaire.

Quand $\psi - \psi_s - \varepsilon < 0$ les phénomènes sont les mêmes, mais dans un ordre inverse.

([3]) *Z. physik. Chem.*, B. **26**, 1934, p. 100, 114, 312.

GÉOLOGIE. — *Précisions nouvelles sur les recouvrements de la région de Constantine (Algérie).* Note de M. **Robert Busnardo**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le matériel chevauchant de la région de Constantine comprend deux unités : des marnes (Barrémien à Vraconnien) et un « flysch » campanien-maestrichtien. L'âge du recouvrement est post-bartonien et probablement anté-oligocène. Le « flysch » proviendrait de la bordure Sud de la Chaîne numidique. Le matériel recouvrant et le Numidien, à structure en écailles, sont repris dans une phase post-oligocène.

Dans une Note précédente [1], j'indiquais l'existence, au Nord de Constantine, d'un ensemble charrié. Des observations nouvelles, faites en 1954, précisent cette conclusion.

Le matériel chevauchant se compose, d'une part de marnes à Ammonoïdés et, d'autre part, d'un « flysch » campanien-maestrichtien. Sur ce dernier reposent les grès et argiles oligocènes (= Numidien).

Le Barrémien, l'Aptien, l'Albien inférieur et le Vraconnien sont représentés dans les marnes à Ammonoïdés. Celles-ci affleurent au Sud-Ouest, au Sud, au Sud-Est et au Nord-Est du Djebel Ouach. Elles existent également à l'Ouest, près de Bizot. Leur disposition d'ensemble, leur pendage et l'entaille de l'oued Fedj es Semar au Nord-Ouest d'El Aria, montrent qu'elles sont le plus souvent engagées sous le Numidien du Djebel Ouach. Un petit affleurement est présent à Constantine même et j'ai déjà signalé le lambeau de charriage situé au Nord de Sidi M'Cid [1].

Cette formation n'existe nulle part en position stratigraphique normale dans les environs immédiats de Constantine. Par contre, en de nombreux points, on la voit reposer, soit sur les marnes du Maestrichtien-Paléocène, soit sur les calcaires de l'Éocène inférieur, soit enfin sur les marnes lutétiennes ou bartoniennes. Ces faits incitent à penser que les assises à Ammonoïdés constituent un vaste ensemble chevauchant n'importe quel terrain autochtone ci-dessus désigné. Pour le moment, à titre d'hypothèse la plus vraisemblable, j'admettrai que les marnes à Céphalopodes proviennent, par glissement, d'une zone située au Nord-Est du Djebel Ouach.

La seconde formation chevauchante est constituée par une alternance d'argiles marneuses et de calcaires microbréchiques présentant un faciès peu différent de celui d'un flysch typique et que j'appellerai « flysch » par la suite. A sa base, on rencontre, exceptionnellement, des argiles vertes à lentilles gréso-quartzeuses. La microfaune attribue à cet ensemble un âge sénonien, parfois précisé du Campanien-Maestrichtien. Le « flysch » se trouve, le plus souvent, à l'état de petits affleurements résiduels au-dessus

---

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 828.

des marnes à Ammonoïdés et sur n'importe lequel de leurs niveaux. Le contact entre le « flysch » et les marnes à Céphalopodes sous-jacentes est souvent jalonné par une zone de friction. L'extension du Campanien-Maestrichtien dépasse largement vers le Sud la limite des marnes à Ammonoïdés : ainsi, au Sud de Constantine, le « flysch » constitue un empilement d'écailles et, au Sud-Ouest, près du Djebel el Hadj Baba, il repose directement sur les marnes noires autochtones du Maestrichtien-Paléocène. Aussi, le « flysch » est-il tectoniquement indépendant des marnes à Ammonoïdés. Aucun faciès comparable à celui du Campanien-Maestrichtien ne se rencontre, en situation stratigraphique normale, dans la région de Constantine. Le Sénonien supérieur-Paléocène local correspond à une sédimentation continue et uniformément calme. Par contre, le « flysch » existe le long de la bordure Sud de la Chaîne Numidique, en particulier au Kef Hahouner (²). Le Campanien-Maestrichtien, situé au Nord de Sidi M'Cid, emballe des blocs divers. Parmi ceux-ci, deux sont datés du Jurassique supérieur; les autres montrent des faciès analogues à ceux de certains terrains représentés dans la Chaîne Numidique. Or, ni les calcaires du Jurassique terminal, ni les faciès des autres blocs ne sont actuellement connus autour de Constantine. Leur existence milite en faveur d'une allochtonie du « flysch ».

Les grès et argiles oligocènes reposent, soit sur les formations chevauchantes du Djebel Ouach, soit sur le Crétacé et l'Éocène autochtones. Partout leur structure consiste en une série d'écailles superposées. Au Djebel Ouach, les écailles intéressent également le « flysch ».

Ces faits permettent de conclure :

La série chevauchante de Constantine comprend deux unités tectoniquement indépendantes : les marnes à Ammonites pyriteuses (Barrémien à Vraconnien) et le « flysch » campanien-maestrichtien. Ce dernier a une extension plus grande vers le Sud. Son origine se trouve vraisemblablement dans la zone Sud de la Chaîne Numidique, située immédiatement au Nord ou au Nord-Est de Constantine. L'importance des déplacements est de l'ordre d'une trentaine de kilomètres au maximum pour le « flysch ».

La provenance des marnes à Ammonoïdés est plus difficile à préciser. C'est sans preuves décisives que j'admettrai, pour l'instant, la même origine que celle du « flysch », soit le Nord ou le Nord-Est du Djebel Ouach.

La mise en place est post-bartonienne et semble antéoligocène. On ne peut préciser s'il s'agit de deux mouvements distincts, l'un intéressant les marnes à Ammonoïdés, l'autre déplaçant le « flysch »; ou d'une seule impulsion, dans laquelle il faudrait envisager une plasticité et un potentiel

(²) *Étude géologique de l'Ouest de la Chaîne Numidique*, p. 316; *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, Stratigraphie, n° 24, 1955.

de glissement plus grand pour le « flysch ». Une importante orogénèse ultérieure, post-oligocène, est responsable de l'écaillage du Numidien, affectant également les deux formations allochtones.

L'existence d'une nappe de glissement à Constantine est à rapprocher des faits récemment découverts dans les régions limitrophes, par M. Durand Delga ([3]) et J. et G. Glaçon ([4]) à l'Ouest du Constantinois. Vers l'Est, l'ampleur des déplacements se réduit rapidement ([5]).

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur le volcanisme du Rhâb (Syrie).* Note (*) de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Charles Jacob.

Le Rhâb est le long couloir déprimé qui borde la moitié septentrionale du Djebel Ansarieh. Il est recouvert dans sa partie Nord-Est par des épanchements basaltiques qui, à l'exemple de ceux du Djebel Zaouiyé ([1]), ont été signalés depuis longtemps mais n'ont pas fait pour autant l'objet d'une description précise. Jusqu'à ces derniers temps, ils étaient attribués au Pliocène.

1. *Les appareils volcaniques.* — Caesar Voûte ([2]) est le premier qui ait suggéré qu'un volcan ait pu exister dans cette région. En réalité, on n'y compte pas moins de sept appareils. Les dernières pentes du Djebel Oustani en comportent trois : la cote 507 (près du village de Bzeïte), la cote 462 à l'Est du hameau d'el Mchaïrfé et la colline située à 500 m au Sud de la cote 272 (celle-ci étant située elle-même sur la grande route Lattaquié-Alep). Ce sont de petits volcans dont le sommet présente une concavité ouverte d'un côté et correspondant à l'ancien cratère. Ils ressemblent par leurs formes et par leurs dimensions aux appareils les plus typiques du Djebel Zaouiyé (Nebi Ayoub, ech Cheikh Toumane, ech Cheikh Ali).

Leur faisant suite dans la plaine, Tell Aouar et Tell Rhazal montrent des formes semblables mais nettement plus grandes (1 à 1,5 km de diamètre; 70 à 90 m de hauteur). L'un et l'autre sont très bien conservés. Il n'en est pas de même de Tell es Sahan, de dimension encore plus vaste mais déjà plus attaqué par l'érosion, et surtout du groupe de collines de Tell el Kebdé qui ne représentent plus que les vestiges d'un ancien appareil.

([3]) *Étude géologique de l'Ouest de la Chaîne Numidique*, p. 316, 496 et 511; *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, Stratigraphie, n° 24, 1955.

([4]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1599.

([5]) L. David, *C. R. somm. Soc. géol. France*, 1953, p. 287.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

([1]) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 539.

([2]) *Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen*, séries B, 56, n° 2, 1953, p. 195-197.

Ces sept volcans semblent avoir succédé à un appareil beaucoup plus grand qui aurait existé dans la région traversée par la grande route entre la cote 272 et le village de Fraïké et auquel on peut donner le nom de volcan de Selli, du nom d'un hameau voisin. Dans cette région en effet affleure une couche de basalte à plongement périclinal et dont le crêt intérieur dessine un cercle de 2,5 km de diamètre.

Le groupement de tous ces appareils et leur localisation au point où la dépression du Rhâb se divise en deux méritent d'être signalés bien qu'ils soient difficiles à interpréter. Il est à noter en effet qu'à l'exemple des volcans du Djebel Zaouiyé, ceux du Rhâb ne sont pas en rapport (au moins direct) avec des failles du substratum.

2. *Les coulées.* — Les coulées issues de ces différents appareils ne peuvent pas être distinguées les unes des autres. Elles sont anastomosées ensemble en une nappe unique et aucune forme de relief ne permet de reconstituer leur succession ni leur point d'origine exact.

Cette nappe s'est avancée en trois directions : vers le Djebel Ansarieh où en barrant la dépression de l'Oronte, elle a donné naissance aux marais du Rhâb; vers le Nord-Est où de manière semblable elle a provoqué la formation du lac et des marécages du Rouj ([3]); vers le Sud enfin où elle est venue se souder à la coulée du Djebel Zaouiyé sans qu'il soit possible de fixer si l'une recouvre l'autre et quels sont les rapports relatifs des deux coulées.

La caractéristique morphologique la plus importante des épanchements basaltiques du Rhâb est que ceux-ci ont manifestement utilisé le relief actuel. A l'exception de la partie méridionale du Djebel Oustani où les petits volcans qui s'y trouvent, ont déposé un manteau de lave, l'ensemble de la nappe basaltique s'arrête très exactement au pied du Djebel Ansarieh et du Djebel Zaouiyé.

3. *Age.* — Dans ces conditions, le volcanisme du Rhâb doit être daté du Quaternaire comme celui du Djebel Zaouiyé puisque, comme celui-ci, il suppose la structure et le relief actuels déjà existants. Ces arguments morphologiques rejoignent et corroborent ceux d'ordre stratigraphique que C. Voûte a donnés dernièrement : dans la région de Kfair, la nappe basaltique recouvre des conglomérats et des cailloutis quaternaires dont le sommet serait peut-être même à dater du Paléolithique ([4]).

4. *Conclusion.* — L'importance des épanchements basaltiques qui ont eu lieu en Syrie durant le Pliocène a porté à leur rattacher toutes les coulées qu'on ne pouvait encore dater stratigraphiquement mais dont les basaltes

---

([3]) Actuellement en voie d'assèchement.

([4]) C. Voute, *loc. cit.*

étaient déjà très altérés. C. Voûte a déjà dit que ce critère de l'altération était insuffisant.

En l'absence de preuves géologiques directes, la morphologie permet de départager les coulées pliocènes et les coulées quaternaires du fait que celles-ci se sont répandues en fonction du relief présent, c'est-à-dire dans les points bas, tandis que celles-là ont été soulevées à la fin du Pliocène et disséquées depuis, en sorte qu'elles n'apparaissent plus que sur les crêtes ou au moins au-dessus du fond des vallées (5).

Cette meilleure datation des nappes syriennes montre en outre que le volcanisme a été beaucoup plus important durant le Pliocène, où il a donné naissance à d'immenses coulées dont l'origine est liée à la fracture libano-syrienne, que durant le Quaternaire, où les épanchements sont peu étendus et liés à des appareils volcaniques.

OCÉANOGRAPHIE. — *Remarque sur la couleur de la mer.*

Note (*) de Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Jean Cabannes.

On applique la méthode de Chandrasekhar au calcul de la couleur d'une mer infinie éclairée par un ciel uniformément blanc et l'on montre qu'une mer d'eau distillée avec une diffusion non sélective serait bleue. Pour les eaux claires, la longueur d'onde dominante est voisine de 480 mμ et la pureté assez variable augmente quand l'angle d'observation diminue.

La couleur bleue de la mer pour un observateur situé dans l'air a été l'objet de nombreuses études et tentatives d'explication; la lumière du ciel, bleu ou couvert, qui subit une réflexion régulière à la surface a un rôle, non négligeable, mais relativement faible (1) par rapport à la lumière diffusée vers le haut par la masse d'eau; cette lumière diffusée, reçue seule dans l'observation à la lunette de calfat, présente une couleur bleue, variable suivant les eaux, et que l'on ne peut pas expliquer aussi simplement que le bleu du ciel par une diffusion moléculaire croissant vers les courtes longueurs d'onde. Divers auteurs (1), (2), en ne tenant compte que de la diffusion primaire, ont montré

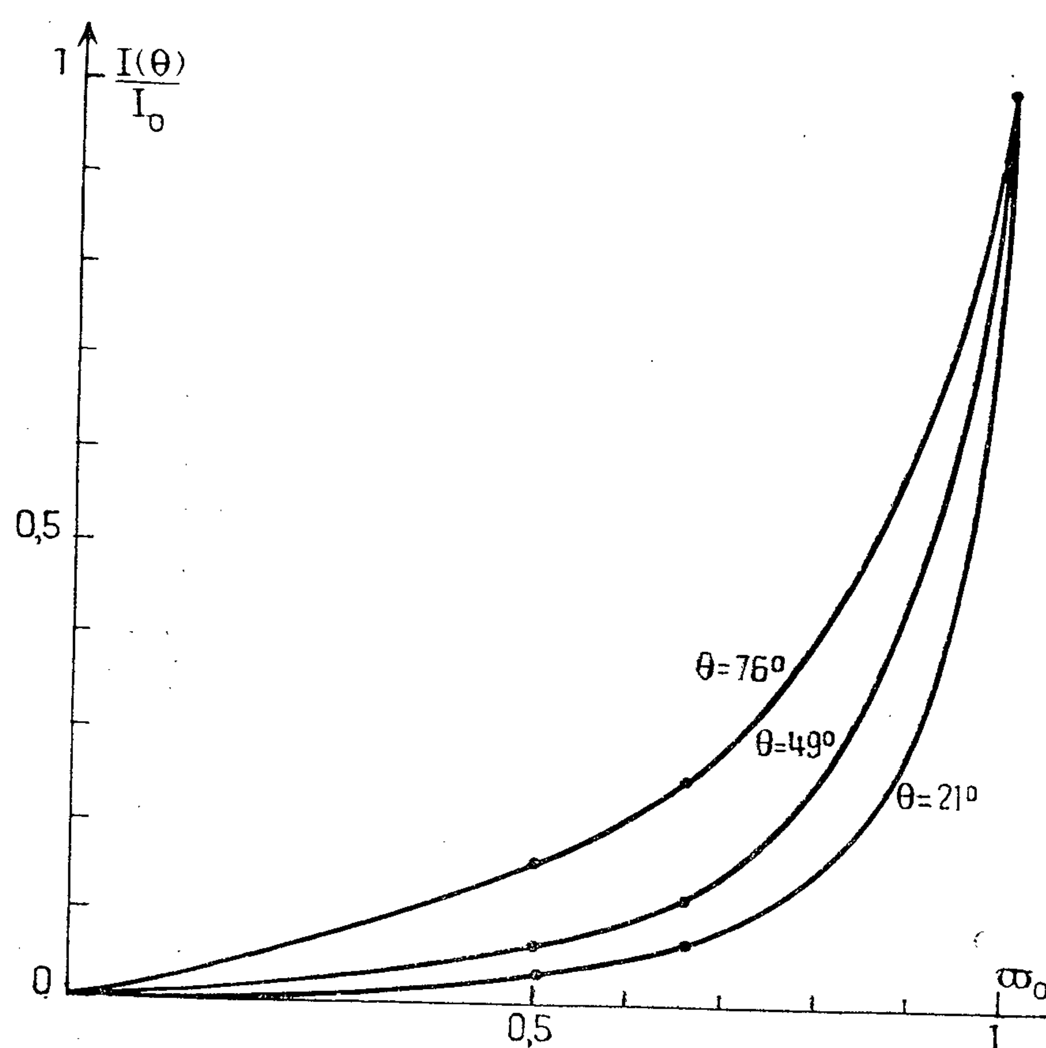
(5) Ainsi nous pensons qu'au Liban, la coulée basaltique qui existe dans l'Ouadi Teim avec avancée latérale dans la gorge de l'Ouadi Khibbène (au-dessous du village de Kaoukaba bou Arab) et qui a progressé jusqu'à la dépression du Houlé par la vallée supérieure du N. Hasbani, est à rapporter également au Quaternaire, ces différents reliefs (au moins les premiers) n'ayant été creusés par l'érosion qu'après la phase orogénique post-plaisancienne. *Cf.* L. Dubertret, *Carte géologique du Liban au 1/200 000e*, Beyrouth, 1955; E. de Vaumas *Carte morphologique du Liban*, *in* : *Le Liban. Étude de Géographie physique* (*Thèse*, Paris, 1954).

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) J. Cabannes, *Ciencia e Invest.*, 5, 1949, n° 1, p. 3-17.

(2) Y. Le Grand, *Ann. de l'Inst. Océan.*, 19, 1939, fasc. 4, p. 393-436.

que la couleur de la mer est commandée par la variation spectrale du rapport $\varpi_0 = k/K = k/k + \beta$, où k est le coefficient d'absorption apparente par diffusion, β le coefficient d'absorption propre, et K le coefficient d'absorption totale ; s'il n'y avait aucune absorption propre ($\beta = 0$), ϖ_0 serait constamment égal à 1 et la mer incolore; quand β est important, la variation de ϖ_0 peut être due pour la plus grande part à celle de β ou à celle de k, et la couleur de la mer peut s'expliquer, soit par l'absorption sélective du rouge, soit par la diffusion sélective du bleu; la première explication ([2]) semble *a priori* plus satisfaisante, car, dans la mer, la diffusion moléculaire en λ^{-4} est faible par rapport à la diffusion peu sélective des grosses particules, tandis que le minimum d'absorption dans le bleu est nettement marqué.



Nous avons essayé de calculer plus exactement la luminance I diffusée vers le haut par une mer de profondeur infinie éclairée par un ciel uniformément blanc de luminance I_0, en tenant compte des diffusions multiples, par application de la méthode de Chandrasekhar avec l'indicatrice de diffusion proposée précédemment pour les grosses particules ([3]); dans cette méthode on retrouve comme variable le rapport ϖ_0. La figure donne la variation de $I(\theta)/I_0$ en fonction de ϖ_0 pour des angles avec la verticale $\theta = 76°$, $\theta = 49°$ et $\theta = 21°$.

Nous avons appliqué le calcul à trois cas : — valeurs moyennes de ϖ_0 déduites par la théorie des mesures de N. G. Jerlov ([4]) aux stations 192 et 277,

---

([3]) J. LENOBLE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 567; *Revue d'Optique* (sous presse).
([4]) *Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition*, 3, fasc. 1, 1951.

dans les eaux très claires, — valeurs de ϖ_0 déduites des mesures de A. Ivanoff [5] en Méditerranée, — valeurs de ϖ_0 calculées en prenant pour β les valeurs de l'eau distillée trouvées par Clark et James et pour k une valeur constante, choisie arbitrairement de façon à avoir $\varpi_0 = 0{,}65$ à 500 mμ. Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous où x, y et z sont les coordonnées trichromatiques de la lumière, λ la longueur d'onde dominante et P_e la pureté d'excitation, λ et P_e étant rapportés à l'étalon C de lumière blanche.

	Mer de Jerlov [6].			Mer de Ivanoff.			Eau distillée avec diffusion neutre.		
θ..........	76°.	49°.	21°.	76°.	49°.	21°.	76°.	49°.	21°.
x..............	0,157	0,147	0,144	0,234	0,197	0,185	0,186	0,172	0,159
y..............	0,209	0,173	0,153	0,287	0,265	0,257	0,217	0,182	0,158
z..............	0,634	0,679	0,702	0,479	0,538	0,557	0,597	0,646	0,682
λ (mμ).........	482	479	478	486	485	485	481	478	477
P_e (%)........	67	75	79	31	46	52	56	65	73

De ces résultats, on conclut que, dans les eaux claires, la longueur d'onde dominante reste voisine de 480 mμ, tandis que la pureté varie assez vite suivant les eaux; la pureté est d'autant plus grande qu'on observe dans une direction plus proche de la verticale; enfin on constate que l'absorption sélective de l'eau permet d'expliquer le bleu de la mer sans faire intervenir de diffusion sélective.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le mélibiose dans la physiologie d'*Aconitum Napellus *L.* Note de Mme **Suzanne Lascombes** et M. **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

Le mélibiose existe en quantités importantes surtout dans l'Aconit d'altitude, non seulement dans le tubercule à côté du maltose, mais aussi dans la tige : il représente une première forme de polymérisation et de migration.

Après avoir mis en évidence le maltose et le mélibiose dans les tubercules d'*Aconitum Napellus*, nous avons voulu voir quel était leur rôle respectif dans le métabolisme glucidique.

A cet effet, nous avons repris l'étude des aconits de haute altitude dont la caractéristique essentielle est la teneur élevée des tubercules en maltose et en mélibiose. Dès le stade préfloral, dans le tubercule jeune, en voie de formation, le mélibiose est peu abondant tandis que le maltose représente la moitié des glucides solubles; la teneur en mélibiose du tubercule florifère s'élève jusqu'à égaler celle du maltose.

---

(5) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1612.

(6) Jerlov donne comme résultat moyen de ses mesures en eaux claires dans un angle large autour de la verticale $\lambda = 473$ mμ, $P_e = 80\%$.

Des dosages effectués sur des individus acclimatés au Pic du Midi de Bigorre (2 860 m) depuis deux et trois ans montrent toujours ce changement du métabolisme vers une forte augmentation du maltose et du mélibiose. En outre, tandis que chez les plantes d'un an l'accumulation des sucres dans le tubercule jeune atteint environ 5 % du poids frais, chez les plantes de deux et trois ans elle s'élève jusqu'à 7 %. Ces particularités du métabolisme ainsi que l'augmentation des glucides sont donc bien caractéristiques de la résistance de cette espèce au froid.

A la suite d'un été particulièrement chaud, de nombreux pieds d'aconit de deux et trois ans ont fleuri et nous avons pu compléter les résultats précédemment acquis. Les chiffres des dosages sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Glucides des tubercules.	Oses.	Saccharose.	Maltose.	Mélibiose.	Stachyose.	Glucides totaux.
Tubercules jeunes :						
Stade préfloral :						
% de frais............	0,90	2,60	3	0,40	0,10	7
% de glucides totaux...	13	37	43	6	1	–
Floraison :						
% de frais............	0,80	1,60	2,65	0,10	0,05	5,20
% de glucides totaux...	15	31	50	3	1	–
Tubercules florifères :						
Stade préfloral :						
% de frais............	0,20	3,40	0,75	0,65	Traces	5
% de glucides totaux...	4	68	15	13	Traces	–
Floraison :						
% de frais............	0,40	2,10	Traces	0,60	Traces	3,10
% de glucides totaux...	13	68	Traces	20	Traces	–

Ces chiffres, complétés par l'examen chromatographique des solutions glucidiques nous amènent aux conclusions suivantes :

— Entre le début et la pleine floraison, la teneur glucidique des tubercules régresse, les glucides élaborés par les feuilles étant drainés vers les fleurs;

— Dans le tubercule florifère qui se vide, le maltose n'existe qu'à l'état de traces, la teneur en mélibiose varie peu;

— Parallèlement, dans le jeune tubercule qui se développe, alors que le taux du mélibiose et des différents sucres diminue, celui du maltose reste sensiblement constant.

Contrairement au maltose, forme d'accumulation, le mélibiose semble être, au même titre que le saccharose, une forme de migration. Ce point de vue se trouve confirmé par l'étude du contenu glucidique des tiges croissant aux diverses altitudes.

Alors que le maltose ne se rencontre que dans les tubercules à côté de

l'amidon, le mélibiose existe également dans les tiges florifères à côté du saccharose et des oses.

Voici les proportions des divers glucides des tiges d'après les dosages chimiques et l'étude des différents chromatogrammes.

Glucides des tiges.	Oses.	Saccharose.	Mélibiose.	Glucides totaux.
A 160 m :				
% de frais	0,40	2,60	0,40	3,4
% de glucides totaux	11	77	12	–
A 1 400 m :				
% de frais	0,65	1,85	0,50	3
% de glucides totaux	22	62	16	–
A 2 860 m :				
% de frais	1	3,30	1,50	5,80
% de glucides totaux	17	57	26	–

La richesse des tiges en mélibiose augmente avec l'altitude jusqu'à atteindre le quart des sucres totaux. De plus, si l'on compare la teneur en glucides du tubercule et de la tige qui le surmonte, on constate que :

— à 2 860 m, le taux des glucides solubles de la tige florifère est plus grand que celui du tubercule (5,80 contre 5);

— chez les plantes de plaine, ce taux est également plus élevé (3,40 contre 2,15) contrairement à celui des individus croissant dans leur milieu naturel (3 contre 4).

Ces résultats sont vraisemblablement en rapport avec les conditions de température des différents milieux et notamment avec les variations thermiques diurnes et nocturnes. Nous n'avons pas de données précises concernant les températures nocturnes de la station naturelle (1400), mais, il est certain que cette température est intermédiaire entre celle de la station de plaine et de haute altitude. Il est aussi évident que cette température correspond aux conditions optimales pour la plante. Une température nocturne plus basse (+ 5° à 2 860 m) ou plus élevée (+ 17° pour la station de plaine) provoque une perturbation importante des migrations aboutissant, dans les deux cas, à un ralentissement. Il s'ensuit une diminution de la croissance, les individus de plaine présentant la réduction de taille observée chez les individus de haute altitude. Il est intéressant de retrouver, dans les conditions naturelles, les phénomènes observés par F. W. Went (1944) et Hiesey et ses collaborateurs (1953) chez les plantes cultivées dans des milieux étroitement conditionnés. Il semble que, parmi les facteurs qui régissent la distribution des espèces, les phénomènes de thermopériodicité jouent un rôle considérable. En ce qui concerne l'aconit, les résultats obtenus montrent que le climat de plaine est moins favorable à cette espèce que celui de la haute montagne.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Esters phosphoriques et sucres au cours de la végétation de la Betterave*. Note de M. **Eugène Bougy**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans les feuilles et les tiges de la Betterave, l'évolution des esters phosphoriques apparaît étroitement liée à celle du saccharose. Dans la racine au repos et la graine où il n'y a pas translocation de sucres, les esters phosphoriques s'effacent.

Nous avons naguère étudié la distribution des esters phosphoriques, P(*o*), et du phosphore minéral, P(*m*), dans divers tissus de la Betterave ([1]). Depuis, grâce aux mêmes méthodes de dosages, nous avons essayé de suivre l'évolution de ces esters au cours de la végétation de la plante, en la comparant à celle des sucres réducteurs, R, et du saccharose, S. Voici quelques résultats exprimés en grammes de phosphore ou de sucres pour 100 g de substance fraîche, obtenus en 1954 et 1955 sur diverses variétés de sucrières.

Betteraves de première année. — Pour suivre l'évolution des esters phosphoriques et des sucres au cours de la végétation de la Betterave, nous devions compléter ce que nous savions des plantes adultes par des analyses de jeunes betteraves.

Poids approximatifs des racines.	P(*o*).	P(*m*).	P(*o*)+P(*m*).	$\frac{P(o)}{P(m)}$.	R.	S.	$\frac{S}{R}$.
0,2 g	0,048	0,023	0,071	2,1	1,2	5,3	4,4
1 g	0,033	0,043	0,076	0,7	1,3	6,2	4,7
10 g	0,015	0,024	0,039	0,6	1,9	9,9	5,2
Racines adultes	0,005	0,016	0,022	0,3	–	–	–

Dans les tissus stabilisés des betteraves adultes, le taux du phosphore organique soluble peut donner une indication valable sur la teneur en esters phosphoglucidiques. Il n'en va pas de même dans les tissus en pleine croissance où le métabolisme des protides voile celui des glucides. Le tableau précédent montre que les jeunes racines renferment relativement beaucoup plus de phosphore soluble, comme tous les tissus où s'élaborent d'abondants nucléoprotéides. Mais aucune conclusion ferme n'est possible en ce qui concerne les relations entre le phosphore et les sucres.

Même en analysant des feuilles prélevées sur des betteraves ne pesant que 10 g, mais bien développées, nous avons retrouvé la proportionnalité antérieurement notée entre le phosphore organique soluble et le saccharose. Tous deux augmentent de façon parallèle, ainsi d'ailleurs que les rapports P (*o*)/P(*m*) et S/R, quand on passe du parenchyme du limbe à ses grosses nervures, puis aux vaisseaux du sommet du pétiole, et enfin à ceux de la base du pétiole.

([1]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 713.

On sait que le saccharose diminue dans les limbes à l'obscurité. Nous avons cherché s'il en allait de même pour les esters phosphoriques. L'expérience confirme cette hypothèse. Des limbes placés pendant 48 h dans un manchon opaque offrent un taux d'esters phosphoriques jusqu'à 2 ou 3 fois plus faible que celui de limbes prélevés sur la même betterave et normalement éclairés.

Cette grosse différence ne se répercute pas ou très peu sur la teneur des vaisseaux des pétioles. On sait qu'il en va de même pour le taux du saccharose.

Betteraves de deuxième année. — La souche mûre semble chimiquement stable assez longtemps si la betterave, débarrassée de ses feuilles plus ou moins flétries, est conservée sur place, donc exposée au froid de l'hiver, mais protégée contre le gel. Au printemps, il se produit un profond remaniement dans la région vascularisée de la courte tige qui s'enrichit considérablement en phosphore organique soluble. Nous en avons trouvé, en mars, jusqu'à 0,15 g avec un rapport $P(o)/P(m)$ voisin de 6. A ce moment, la moelle de la tige ne dénote pas grand changement, tandis que la racine s'appauvrit en phosphore soluble. Il semble donc qu'au printemps, du phosphore organique soluble est mobilisé dans les vaisseaux de la tige de première année pour nourrir les tiges aériennes qui vont surgir et ce phosphore correspond très vraisemblablement à des esters phosphoglucidiques puisqu'il n'y a pas, alors, dans ce tissu, de variation des nucléoprotéides.

Les tiges de deuxième année se présentent comme les pétioles de première année : les vaisseaux de la base sont plus riches en saccharose et en phosphore organique soluble que ceux de la région supérieure. Ce fait doit ici correspondre à une marche ascendante du diose et ne se retrouve pas chez *B. maritima* et *B. trigyna*, qui sont, d'ailleurs, très pauvres en sucre.

Tiges de seconde année.	$P(o)$.	$P(m)$.	$P(o)+P(m)$.	$\frac{P(o)}{P(m)}$.	R.	S.	$\frac{S}{R}$.
Région supérieure.....	0,023	0,029	0,052	0,9	2,0	0,6	0,3
» inférieure.....	0,057	0,031	0,088	1,8	0,7	1,2	1,7

Au cours de la première année, comme on l'a fait remarquer récemment [1], la souche doit jouer un rôle actif dans la déphosphorylisation des sucres qui lui sont fournis par les feuilles. Nos recherches confirment cette hypothèse et montrent aussi que la tige joue en seconde année un rôle réciproque en livrant des esters phosphoglucidiques aux jeunes pousses.

En fin de seconde année, les tiges et la souche ne renferment plus guère de phosphore soluble. A ce moment, une bonne part du phosphore de la plante s'est fixé dans les graines. Sans doute, les amandes ne contiennent-elles que peu de phosphore soluble (ordre du centigramme) et surtout peu d'esters, $P(o)/P(m) \simeq 0,3$, mais elles renferment près de 0,5 g de phosphore protéi-

(1) A. L. Kursanov et O. A. Pavlinova, *Biokhimia*, 17, 1952, p. 446-457.

nique. Le chiffre serait de quelques centigrammes dans le limbe, de quelques milligrammes dans la souche.

Bref, dans les tissus adultes, le métabolisme ralenti des nucléoprotéides et la comparaison avec les plantes peu riches en sucres permettent de penser que le phosphore organique soluble correspond principalement à des esters phosphoglucidiques. Dans les feuilles et les tiges, en première et seconde année, l'évolution de ces esters est assez parallèle à celle du saccharose pour que ce fait suggère l'idée que le phosphore est le convoyeur du diose. Cette hypothèse est confirmée par la constitution des organes de réserve où il n'y a pas mouvement de sucres. Dans la racine au repos et dans la graine, les esters phosphoriques s'effacent et le rapport $P(o)/P(m)$ devient très faible.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique des* Bryophytes. I. *Les* Sphaignes, *nouveau groupe de végétaux à réserve fructosidique.* Note de M. **Marcel Quillet**, M[lles] **Monique Joussaume** et **Couquette Chavannes**, présentée par M. Raoul Combes.

Les huit espèces de *Sphaignes* étudiées possèdent un équipement fructosidique de type classique, comprenant outre le fructose et le saccharose, au moins cinq polysaccharides de plus en plus polymérisés, à base de fructose. La proportion des sucres varie beaucoup au cours de l'année.

Sur le métabolisme glucidique des *Bryophytes* qui forment cependant un groupe très vaste et de grande importance biologique, on ne possède guère que des indications anciennes, fragmentaires et presque exclusivement cytologiques. Mis à part le saccharose obtenu cristallisé à partir de sphaignes et d'une mousse (A. Goris, 1913), seule la présence d'amidon a fait l'objet de recherches sérieuses et étendues (El. et Em. Marchal, 1906; H. Rancken, 1914) (¹).

La chromatographie sur papier et les techniques récentes de semimicrodosages (M. Plumel) (²) ayant rendu cette recherche praticable, voici les premiers résultats concernant les *Sphaignes*.

Ces végétaux forment au sein des *Mousses* un ordre très homogène ne renfermant qu'une famille et qu'un genre, mais dont les nombreuses espèces colonisent parfois en masses énormes les tourbières acides des régions froides et tempérées. Dans le Bassin parisien où elles sont bien représentées (forêt de Rambouillet notamment) nous trouvions, entre autres, en abondance *Sphagnum cymbifolium*, *Sph. acutifolium*, *Sph. rubellum*, *Sph. subsecundum* sur lesquelles nous fîmes porter nos premières recherches.

(¹) *Acta pro Fauna et Flora Fennica*, 39, 1914, p. 5-97.

(²) *Année biologique clinique*, 3, 1945, p. 129.

Le résultat des dosages comme les chromatogrammes, obtenus à partir d'espèces recueillies le même jour et au même lieu sont tout à fait comparables : ce qui manifeste, aussi dans ce domaine physiologique, l'étroite parenté du groupe.

On doit trier brin à brin les espèces souvent mêlées dans la même touffe et parfois vérifier leur identité sous le microscope. Les sommités vivantes seules sont fixées dès la récolte. De 3 à 4 kg de matériel pris de la tourbière, on ne recueille guère que 150 g pressés (de 1000 à 1200 pieds) : soit 15 à 17 g de matière sèche (à 105°).

L'amidon fugace signalé par les auteurs est toujours rare dans nos récoltes et il est indécelable dans nos extraits aqueux. Ceux-ci déféqués par le sous-acétate de plomb, purifiés par le passage sur des résines échangeuses d'ions, puis concentrés à petit volume, sont incolores et donnent des déviations notables au polarimètre. Ils ne renferment au départ qu'une quantité de réducteur assez faible de 0,5 à 1,5 % du poids sec de la plante [3].

Au printemps ces extraits, qui contiennent environ 4 à 6 % du poids sec en glucides divers, sont nettement lévogyres ($[\alpha]_D = -30°$). Sous l'action d'une sucrase de levure dans les conditions calculées pour n'hydrolyser pratiquement que le saccharose (ici, pH 5, pendant 2 h, à 37°) il vient un peu de réducteur tandis que s'abaisse rapidement le pouvoir rotatoire (indice enzymolytique voisin de 630). Le saccharose ainsi mis en évidence n'est souvent qu'en faible quantité et à cette époque de l'année bien inférieure au quart de la réserve glucidique totale. La sucrase est capable de poursuivre plus loin l'hydrolyse, mais à partir de ce moment plus lentement. En une quinzaine de jours elle livre une quantité notable de réducteur nouveau tandis que s'abaisse encore quoique d'une façon moins accentuée la déviation polarimétrique (indice enzymolytique voisin de 1000); mais l'hydrolyse est beaucoup plus facile et plus rapide par les acides étendus (ClH, N/10, au bain-marie bouillant pendant 20 mn) et l'on obtient ainsi presque exclusivement du fructose comme en témoigne le pouvoir rotatoire des sucres libérés, calculé à partir des résultats des dosages : $[\alpha]_D > -80°$.

A tous ces caractères on reconnaît sans conteste la présence de fructosides dont le taux avoisine généralement à cette époque 2,7 % du poids sec, soit à peu près 50 % de la teneur glucidique de nos extraits.

Ces résultats sont confirmés et complétés d'une part par le traitement des hydrolysats par la phénylhydrazine qui ne donne que la glucosazone; d'autre part par la chromatographie sur papier des extraits aqueux et de leurs différents hydrolysats (solvant : butanol acétique; révélateur

---

(3) Les chiffres cités correspondent à *Sph. cymbifolium* pris pour type.

urée phosphorique ou phtalate d'aniline). On a pris comme témoin un extrait aqueux de tubercule de Topinambour. Dans ces conditions la ressemblance avec le chromatogramme témoin est frappante : outre le fructose, un peu de glucose et le saccharose, on décèle ainsi toute une série de taches de fructosides s'étageant aux mêmes niveaux dans les deux chromatogrammes, en dessous d'une traînée de polyosides mal séparés qui sort de la tache de départ, elle-même demeurée en partie sur place. Il y a là au moins cinq fructosides différents et sans doute beaucoup plus. Ces polyosides renferment un peu de glucose comme le manifeste la révélation au phtalate d'aniline, au moins pour les fructosides les moins polymérisés; il s'agit donc là de glucofructosides comme il est fréquent chez les végétaux supérieurs.

Les termes les plus polymérisés peuvent être précipités de leur solution aqueuse par un peu d'alcool ou régénérés de leurs complexes barytiques faciles à former. Le produit blanc obtenu, pauvre en sels, est un peu hygroscopique. Remis en solution il possède un pouvoir rotatoire voisin de -40°, et son hydrolysat, voisin de -85°. La plus grande solubilité dans l'eau froide, la moindre insolubilité des complexes barytiques donnent à penser que si ces fructosides ressemblent assez à ceux des *Composées*, il s'agit sans doute de molécules moins polymérisées que l'inuline.

Les extraits de *Sphagnum plumulosum*, *Sph. cuspidatum*, *Sph. auriculatum*, *Sph. inundatum* ont été également examinés quoique plus rapidement. Ils renfermaient tous des polyfructosides du même genre : la présence d'une telle réserve fructosée semble donc générale dans tout le groupe des *Sphaignes*. Elle varie toutefois notablement en quantité au cours de l'année. De septembre à décembre, à l'encontre de ce qui se passe en mai, les extraits aqueux sont positifs. Les chromatogrammes montrent que la composition qualitative en sucre est peu changée mais c'est le saccharose plus abondant qui impose son signe à la rotation du mélange des sucres. On trouve cette fois à côté de 50 % de fructoside, 40 % de saccharose.

MYCOLOGIE. — *Comportement écologique et races physiologiques de* Trachyspora alchimillæ (*Pers*) *Fückel*. Note de M. **René Morquer**, présentée par M. Roger Heim.

L'action du climat alpin retarde la sporogénèse et tend à condenser urédosores et téliosores en sores mixtes. Une mutation peut seule provoquer la réduction du cycle en microforme par disparition des urédospores. L'infestation expérimentale de l'hôte est limitée par le faible pouvoir germinatif des spores, et conditionnée par une humidité de 75 à 100°. Des races physiologiques attaquent diverses espèces d'Alchémilles.

Cette Urédinale parasite la majorité des espèces du genre *Alchimilla*,

sur lesquelles elle forme des urédosores hypophylles confluant en masse pulvérulente, puis des téleutosores mieux individualisés et plus courtement ovoïdes.

L'aire géographique de ce champignon s'étend des régions montagneuses de l'Europe occidentale et méditerranéenne à celles de l'Asie, où l'Altaï à l'Est, le Kashmir au Sud-Est, marquent les limites de son domaine dans l'hémisphère Nord. Dans les régions australes, elle végète au Transvaal et à Madagascar. En plaine, elle est reléguée aux régions circumboréales et à l'état de reliques glaciaires. Ce n'est donc pas une espèce subocéanique, mais orophyte préférente, plus hygrophile que ses hôtes.

Nous avons relevé (de 1946 à 1955) dans les Pyrénées — où il était peu connu — de nombreuses stations de ce parasite disséminées dans les pâturages des chaînes occidentales, centrales, andorranes, entre 900 et 2 300 m; il est plus rare dans l'Ariège et les Pyrénées-Orientales.

Il contamine *A. pratensis*, *A. pubescens*, *A. vulgaris*, *A. glaberrima*. Fragoso l'a signalé sur le versant espagnol, Dupias, près de Luchon, de 1600 à 1900 m, sur *A. vulgaris*, s. sp. *pratensis* (1).

Nous l'avons rencontré en Suède sur *A. glomerulans*.

Son domaine de prédilection est celui des prairies alpines, où l'influence des couches inférieures de nuages détermine une humidité constante, bien supérieure à celle qui permet encore un développement des Alchémilles vivaces à l'état sain. En milieu naturel et en cultures comparées de 80 à 2 830 m, le degré hygrométrique compatible avec la fructification est compris entre 74 et 92°. La castration parasitaire est limitée aux hôtes atteints par une contamination précoce et généralisée.

Cycle du développement. — A. L. Guyot (2), considérant que le problème de la germination et de l'évolution ultérieure n'était pas résolu, juge que l'autoïcité du développement de cette « Rouille » ne saurait être affirmé. En fait, la proportion des urédospores en état de germer dans nos expériences, ne dépassait pas 10 %; les probasides ne germaient pas, même après hibernation, ni après un séjour au frigidaire à 0°. Toutefois l'étude caryologique a montré que l'existence d'une æcidie dans le cycle d'une Urédinale est précédée de la fusion des éléments uninucléés à la base du conceptable, or ce phénomène s'observe à la base des pustules à urédos de *Trachyspora*. L'autoïcité du parasite peut donc être présumée : il nous apparaît comme une hémiforme.

Influence de l'altitude. — Au cours de cinq années consécutives la culture de *Tr. Alchimillæ* à haute altitude (2 830 m), au Jardin alpin du Pic-du-Midi

(1) G. Dupias, *Bull. Soc. Hist. Nat.*, Toulouse, 84, 1949, p. 62.

(2) *Les Urédinées* : I, 1938, p. 26; II, 1951, p. 243; *Uredineana* : I, 1939, p. 98; II, 1946, p. 67; III, 1951, p. 292; IV, 1953, p. 521.

de Bigorre n'a jamais réussi à faire disparaître complètement le stade à urédospores, qui est cependant abrégé. L'action du climat alpin a retardé seulement la sporogénèse, avec une tendance croissante à rassembler urédospores et probasides dans des sores mixtes. La comparaison a été faite entre les mêmes espèces d'Alchémilles parasitées, cultivées simultanément en plaine (où le champignon fructifie pendant une longue période : huit à neuf mois) et aux altitudes supérieures (où la sporogénèse est réduite à deux mois et demi en moyenne).

Au cours des journées estivales (juillet et début d'août) l'accroissement de la transpiration, non compensée par un apport d'eau suffisant, et la suspension des migrations glucidiques par les gelées nocturnes [*cf.* G. Lascombes ([3])] ont retardé la fructification. Celle-ci est conditionnée par une humidité persistante et élevée (75 à 100°) corrélativement à une température suffisante (minimum 7,5 à 8°). E. Fischer ([4]), R. Heim ([5]) ont montré la disparition des urédos de plusieurs espèces, telles que : *Puccinia Epilobii* (D. C.) Winter, dans la zone alpine supérieure. Cette réduction explique la prédominance des « microformes » à l'étage alpin. La sécheresse favoriserait aussi la persistance exclusive des probasides (exemple : chez *P. Asparagi* D. C.) d'après R. E. Smith ([6]).

Mais comment cette action partielle s'exerce-t-elle sur le raccourcissement du cycle végétatif ? La confrontation de nos résultats expérimentaux (relatifs à la durée restreinte de la sporogénèse et à la condensation des sores mixtes en haute montagne) avec les observations de W. Rytz ([7]) sur les « microformes » en Scandinavie, suggère un schéma naturel de la variation spécifique dans le type considéré : l'adaptation au climat froid et humide, comme celui des régions circumboréales et alpines, ne déterminerait pas immédiatement la réduction du cycle chez l'espèce pérennante, mais seulement sa condensation dans les sores plus exigus, sans modification des caractères spécifiques. La mutation brusque pourrait seule faire apparaître, dans les mêmes conditions de milieu, un nouvel équilibre spécifique caractérisé par la disparition des urédospores, qui définit une forme microcyclique. Celle-ci coexiste quelque temps dans la nature avec l'hémiforme à deux sortes de spores.

Conditions de la contamination des Alchémilles par Tr. Alchimillæ. — L'étude expérimentale fait ressortir les conditions très strictes de l'infestation : le dépôt des germes sur la cuticule, en milieu saturé d'humidité,

---

([3]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 894.

([4]) *Die Uredineen der Schweiz.*, Beitr. d. Kryptog., 2, 1904, p. 44.

([5]) *Les Champignons des Alpes*, Soc. de Biogéogr., 2, 1928, p. 230.

([6]) *Bot. Gaz.*, 38, 1904, p. 19.

([7]) *Rübe Ergeb. d. Internat. Pflgeogr. Exk. Schwed. u. Norweg.*, 1927, p. 5.

réussit rarement à faire pénétrer le mycélium du parasite dans la feuille, même après excoriation épidermique. La contamination échoue même quand on opère sur les feuilles de jeunes plantules en germination (fort difficile à obtenir). Le contact étroit et prolongé d'un organe porteur de spores mûres avec un organe sain, dans une atmosphère saturée d'humidité, constitue la méthode de contamination la plus sûre.

Races physiologiques. — La culture de *Tr. Alchimillæ* sur des hôtes d'espèces distinctes (*A. pubescens* et *A. glaberrima*) a fait apparaître des différences au sujet du « type » des courbes de fréquence relatives aux dimensions des probasides (28 à 30 μ de long et 24 à 27 μ de large avec une moyenne de 29,72 × 25,95 μ sur *A. pubescens*; 25,5 à 29 μ de long et 24 à 24 μ de large, avec une moyenne de 28,63 × 24,45 μ sur *A. glaberrima*). Leur ornementation, leur date d'apparition, la durée de la sporogénèse des urédospores et des téleutospores diffèrent également. Nous considérons ces divers types de parasites comme de « petites espèces » en formation comparables aux « jordanons » des Spermaphytes, ce qui pourrait contribuer à expliquer la spécialisation de races physiologiques distinctes.

PHYSIOLOGIE. — *Action du cellobiose et de la glucosamine, composés typiquement structuraux, sur l'utilisation du calcium.* Note de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

Sous l'effet du cellobiose et de la glucosamine, le jeune Rat utilise une très forte proportion du calcium de sa ration. Le puissant pouvoir ostéogène de la glucosamine conduit à discuter du mode d'action de ce composé.

Introduits dans le régime du jeune Rat, le galactose, le xylose et l'arabinose se révèlent, à l'égal du lactose, doués d'une forte activité ostéogène qui se manifeste par un accroissement marqué de l'utilisation du calcium de la ration. Ces trois oses sont aussi des constituants des membranes végétales. Le rapprochement de ces deux faits nous a conduit à désigner sous le nom de glucides de structure ces composés remarquables à la fois par leur effet plastique sur l'animal et par le rôle structural qu'ils tiennent chez les Végétaux [1].

Afin d'examiner la validité d'une nouvelle classification fonctionnelle des glucides en structuraux et énergétiques, il importe de connaître l'action, sur l'utilisation calcique prise comme critère de l'ossification, de deux corps qui occupent, l'un dans le règne Végétal, l'autre dans le règne Animal, une place éminemment structurale. Il s'agit du cellobiose, diholoside dont le produit de polymérisation est la cellulose, et de la glucosamine, qui

---

[1] *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 718.

sous forme acétylée, constitue la maille fondamentale de la chitine des téguments des Arthropodes.

Des rats albinos de 50 g sont répartis en 4 lots homogènes de 6 animaux. Un régime de base comprend, pour 100 parties : amidon 81,5; caséine 4; huile d'arachide 8; levure sèche 3; mélange salin 3 (²); O_2Ti 0,5. En fait, le régime des animaux des divers lots diffère de ce régime théorique par la substitution, à une proportion équivalente d'amidon, soit de 12 % de maltose (lot I), de lactose (lot II) ou de cellobiose (lot III), soit de 6 % de glucosamine (lot IV). Rappelons que le maltose est à l'amidon ce que le cellobiose est à la cellulose.

Dès le troisième jour d'expérience, les fèces et les urines de chaque animal sont recueillies séparément et analysées. Pour chaque lot, les quantités journalières moyennes de calcium ingéré et absorbé sont déterminées, ainsi que celles éliminées par l'urine. On déduit de ces valeurs la quantité de calcium fixé et le coefficient d'utilisation rapport du poids de calcium fixé au poids de calcium ingéré. Ces divers résultats figurent dans le tableau.

Lot.	Caractéristique du régime.	Ca (mg/jour) ingéré.	absorbé.	urinaire.	fixé.	Coefficient d'utilisation (%).
I..........	Maltose 12 %	47,7[3]	10,3	0,8	9,5	19,9
II..........	Lactose 12 %	45,3	16,7	1,5	15,2	33,5
III..........	Cellobiose 12 %	40,4	14,9	1,7	13,2	32,7
IV..........	Glucosamine 6 %	48,3	28,2	4	24,2	50,2

Les rats qui reçoivent du cellobiose (lot III) utilisent mieux le calcium de leur ration que les animaux du lot I dont le régime ne renferme que des glucides énergétiques. Cette amélioration de l'utilisation calcique provoquée par l'ingestion de cellobiose est sensiblement la même que celle causée par le lactose, type de glucide à activité structurale (lot II). Mais les résultats les plus remarquables sont fournis par la glucosamine (lot IV); ce composé exalte les échanges calciques : l'animal absorbe presque trois fois plus de calcium, en élimine cinq fois plus par l'urine et, au total, fixe 2,5 fois plus de cet élément que les rats dont le régime ne renferme que des glucides énergétiques (lot I).

Des analogies de constitution physique et chimique entre divers tissus de soutien des Végétaux et des Animaux ont fait supposer, depuis longtemps, que ces tissus s'édifient au moyen de processus biochimiques semblables. Remarquons simplement ici que le cellobiose, élément fondamental des membranes végétales, et la glucosamine, principe constitutif des téguments des Arthropodes, manifestent à l'égard des Mammifères de puissantes propriétés ostéogènes.

(²) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 304.

Nous avons posé, comme hypothèse de travail, que les glucides de structure et leurs dérivés interviennent dans l'ossification en qualité de précurseurs de glycocolle [3]. Que l'acide glycolique, précurseur reconnu du glycocolle, exerce sur la rétention calcique le même effet que le lactose est en faveur de cette hypothèse [4]. Mais l'activité ostéogène très élevée de la glucosamine, sa constitution chimique suggèrent une autre hypothèse, non incompatible avec la précédente.

Le cartilage renferme, en abondance, de l'acétylgalactosamine, composé chimiquement proche de la glucosamine; et certaines constatations faites à la suite de la présente expérience semblent indiquer que la glucosamine pourrait intervenir dans la formation du cartilage des os longs. Après trois semaines d'administration de régime, les fémurs et les tibias des rats qui ont reçu de la glucosamine (lot IV) pèsent plus, et renferment une moindre proportion de cendres et de calcium que les os correspondants des animaux du lot I. Ainsi, en plus d'une fixation massive de calcium par l'animal, l'administration de glucosamine a provoqué l'accumulation, dans les os longs, d'une grande quantité de matière organique, accumulation qui correspond peut-être à la formation de cartilage.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Potentiels post-synaptiques inhibiteurs obtenus dans les cellules nerveuses du ganglion abdominal de l'Aplysie.* Note (*) de M. **Ladislav Tauc**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons déjà présenté les premiers résultats de notre recherche microphysiologique sur la réponse de la cellule ganglionnaire de l'Aplysie à la stimulation indirecte, c'est-à-dire par voie synaptique [1], [2]. Nous avons procédé à une étude analogue sur le ganglion d'Escargot [3]. Récemment de nouvelles données nous ont permis de compléter nos connaissances sur les potentiels post-synaptiques; en effet, à côté des potentiels post-synaptiques dépolarisants, signes d'une excitation, nous avons pu mettre en évidence des potentiels post-synaptiques hyperpolarisants, qui sont vraisemblablement révélateurs d'un processus d'inhibition.

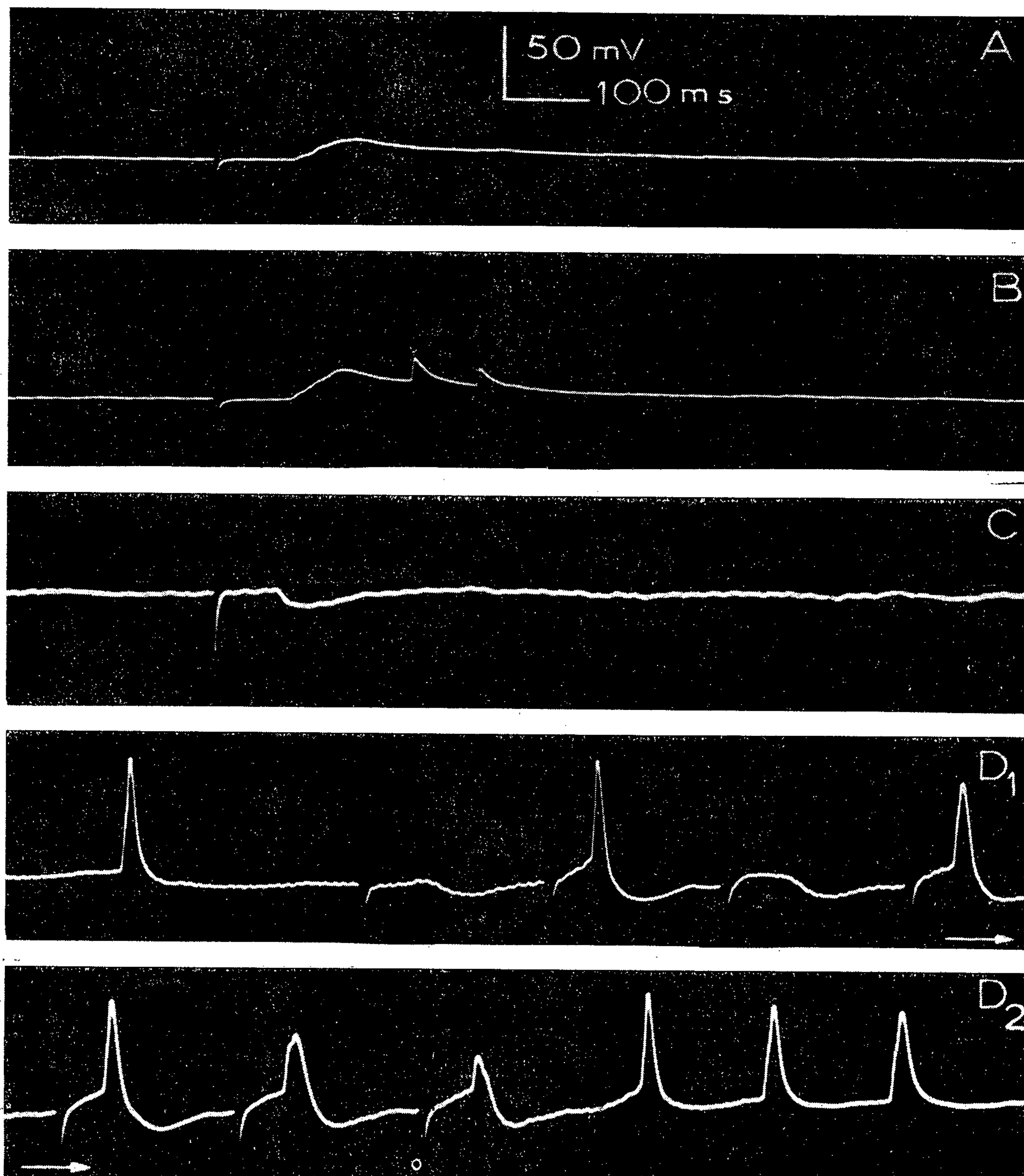
La technique générale d'expérimentation est identique à celle décrite

---

(3) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1364.
(4) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2555.

(*) Séance du 23 janvier 1956.
(1) L. Tauc, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 286.
(2) L. Tauc, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 769-792.
(3) L. Tauc, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1070.

précédemment (²). Rappelons que nous introduisons dans la cellule deux microélectrodes capillaires d'un diamètre externe inférieur à 1 μ, dont l'une sert à faire varier à volonté le potentiel de membrane et l'autre à déceler simultanément les variations de potentiel caractéristiques de l'activité de la cellule dont nous stimulons les afférences.



Potentiels post-synaptiques observés dans la cellule nerveuse du ganglion abdominal de l'Aplysie. A. Potentiel post-synaptique d'excitation à l'état pur; B. Potentiel post-synaptique d'excitation donnant lieu à deux réponses locales; C. Potentiel post-synaptique d'inhibition à l'état pur; D, 1 et 2. Sommation de potentiels post-synaptiques d'inhibition; une phase facilitante donnant lieu à l'apparition d'une pointe suit l'onde hyperpolarisante, dont l'action inhibitrice augmente au cours de la sommation et se traduit par la baisse de l'amplitude de la pointe. Remarquons une nette accélération de la fréquence de l'activité spontanée après la fin de la stimulation.

1. *Potentiels post-synaptiques d'excitation.* — Rappelons que dans la majorité des cas, la stimulation d'un des filets nerveux aboutissant au ganglion fait apparaître dans la cellule un potentiel post-synaptique dépolarisant, d'une durée pouvant dépasser 1 s. Son amplitude peut être graduée jusqu'à un maximum suivant la quantité des afférences excitées (*fig.* A). Dans les conditions normales de polarisation (potentiel de membrane au repos de 40-50 mV) le potentiel post-synaptique se développe jusqu'à une certaine amplitude à partir de laquelle se produit l'excitation de la membrane. Cette excitation peut rester locale (pseudo-pointes, *fig.* B), ou se propager dans tout le neurone.

2. *Potentiels post-synaptiques inhibiteurs.* — Dans quelques préparations, assez rares, nous avons trouvé des cellules qui répondent par potentiel post-synaptique inverse du précédent, donc indiquant une hyperpolarisation transitoire de la membrane (négativité interne) (*fig.* C). Cette phase de négativité interne d'une durée de 200-300 ms et davantage peut être précédée et suivie d'une phase positive, facilitante, qui peut donner lieu à une excitation de la membrane, locale ou propagée. Nous pensons pouvoir interpréter la phase d'hyperpolarisation comme l'effet de la stimulation de fibres inhibitrices.

Ces potentiels sont susceptibles d'une sommation qui additionne les négativités et accroît l'hyperpolarisation et l'effet inhibiteur. Après la cessation de plusieurs stimuli inhibiteurs, la membrane montre une excitabilité plus élevée qu'avant toute stimulation, phénomène inverse de celui qui a lieu à la suite de la sommation des potentiels post-synaptiques facilitants. On le constate, dans le cas des potentiels hyperpolarisants, par l'accélération de la fréquence d'autoactivité des pointes après la fin des stimulations (*fig.* D), comme cela se produit après la cessation d'une hyperpolarisation artificielle prolongée, appliquée directement par une électrode intracellulaire [3].

Le potentiel post-synaptique hyperpolarisant n'est pas une image renversée exacte du potentiel post-synaptique dépolarisant; il peut présenter en effet une forme complexe avec des phases inverses. Nous pensons que l'image enregistrée de ce potentiel n'est pas un tracé élémentaire, mais probablement un mélange de potentiels post-synaptiques d'inhibition et d'excitation, où la part de l'hyperpolarisation est la plus importante. Nous n'avons pas réussi à trouver un tronçon d'afférences purement inhibitrices.

Ainsi certaines au moins des cellules nerveuses de ce ganglion paraissent recevoir à la fois des terminaisons synaptiques excitatrices et inhibitrices. Elles se rapprochent de ce point de vue des cellules motrices de la moelle des Vertébrés.

NUTRITION. — *Essai de localisation du lieu d'absorption des vitamines* B *dans le tube digestif du Mouton.* Note (*) de MM. **Alain Rerat, Henri Le Bars** et **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

Chez le Mouton, la méthode à l'oxyde de chrome fournit des arguments qui permettraient de localiser l'absorption des vitamines B au niveau du feuillet et de l'intestin grêle. Cette présomption n'a pu être confirmée en utilisant une méthode directe tenant compte de la teneur en vitamines des différentes veines portes.

Bien que chez le Mouton le rumen n'en soit pas le lieu exclusif, les synthèses vitaminiques qui s'y poursuivent sont intenses [2]. Les vitamines B ainsi élaborées sont-elles absorbées au niveau même du lieu de formation ? On sait que la muqueuse du rumen est perméable à certaines substances de poids moléculaire faible (acides gras volatils, ammoniac) et même relativement élevé (orthoïodohippurate de sodium par exemple). On ignore encore si elle est capable d'absorber les vitamines. Cette inconnue nous a incité à étudier systématiquement l'absorption des vitamines tout au long du tube digestif du mouton. A cette fin, nous avons utilisé une méthode indirecte et une méthode directe.

Méthode indirecte. — Les aliments sont marqués avec un traceur insoluble et irrésorbable, l'oxyde de chrome. Comme dans nos précédents essais, après sacrifice de l'animal, on évalue par voie microbiologique la teneur en vitamines B (B_1, B_2, PP, PCa, B_{12}) du contenu des divers réservoirs digestifs (rumen, réseau, feuillet, caillette, grêle antérieur, grêle postérieur, cœcum, colon, rectum). A chacun de ces niveaux on dose également l'oxyde de chrome par la méthode de Bolin et collaborateurs [3]. L'augmentation, d'un réservoir à l'autre, de la teneur en vitamines par rapport à celle du chrome prouve l'existence d'une synthèse plus importante que l'absorption. Inversement, la diminution du taux des vitamines indique que l'absorption l'emporte sur la synthèse. Nous avons utilisé cette technique avec trois moutons nourris de façon identique (avoine et foin de luzerne + 8 g Cr_2O_3 par jour). Le tableau I rapporte l'ensemble des résultats.

En valeur absolue, les teneurs en vitamines offrent de grands écarts d'un animal à l'autre. Néanmoins, le sens des variations tout au long du tube digestif est le même dans tous les cas. Les phénomènes principaux sont les suivants : diminution du taux vitaminique au niveau du feuillet, reconcentration intense dans le grêle antérieur, nouvelle diminution à partir du grêle postérieur. Sauf pour la vitamine B_{12}, synthétisée dans le cœcum comme nous l'avons vu [2],

(*) Séance du 23 janvier 1956.

(1) Avec la collaboration technique de Mme J. Macaire.

(2) A. Rerat et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1693.

(3) D. W. Bolin, R. P. King and E. W. Klostermann, *Science*, 116, 1952, p. 634.

TABLEAU I.

Teneur en vitamines B du bol alimentaire calculées en μg par mg d'oxyde de chrome.

	Rumen.	Réseau.	Feuillet.	Caillette.	Grêle. Antérieur.	Grêle. Postérieur.	Cœcum.	Colon.	Rectum.
					Mouton 1.				
B_1...	1,7	–	0,8	0,6	1,5	0,9	0,1	0,1	0,05
B_2...	2,1	–	1,1	1,1	5,8	3,3	0,5	0,5	0,3
PP..	9,7	–	7,8	12,3	38,9	13,4	2,2	2,3	2,5
PCa..	2,6	–	2,8	2,3	12,4	5,8	0,5	0,4	0,3
B_{12}..	0,110	–	0,053	0,062	0,114	0,158	0,093	0,095	0,081
					Mouton 2.				
B_1...	3,5	4,2	1,6	1,1	4,2	1,2	0,3	0,3	0,2
B_2...	2,4	3,6	1,5	1,5	6,8	1,6	0,3	0,3	0,4
PP..	16,5	17,7	7,8	11,8	50	11,8	1,7	1,2	1,8
PCa..	3,2	7,6	2,4	4,9	47,3	14,8	0,6	0,5	0,7
B_{12}..	0,126	0,189	0,082	0,069	0,229	0,119	0,115	0,069	0,107
					Mouton 3.				
B_1...	3,8	3,4	1,6	2,3	7,5	1,1	0,7	0,6	0,5
B_2...	3,1	2,7	1,6	1,4	17,5	1,4	0,5	0,5	0,4
PP..	13,5	13,2	6,8	28,4	98,2	7,5	3,2	3,7	2,6
PCa..	4,7	4,5	1,8	7,3	76,6	6,4	0,9	0,9	0,6
B_{12}..	0,223	0,205	0,109	0,216	0,850	0,114	0,174	0,139	0,155

TABLEAU II.

Teneur en vitamines B des différentes veines portes et de la jugulaire (en microgramme par centimètre cube de sang).

	Jugul. 1.	Rumen.	Réseau.	Feuillet.	Caillette.	Iléon.	Cœcum.	Jugul. 2.
				Mouton 1.				
B_1.......	0,12	0,10	0,12	0,12	0,14	0,13	0,12	0,14
B_2.......	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30	0,28	0,28	0,31
PP......	12,0	12,0	14,4	17,3	18,7	21,8	17,2	15,6
				Mouton 2.				
B_1.......	0,24	0,25	0,30	0,30	–	0,27	0,29	–
B_2.......	0,19	0,20	0,19	0,20	–	0,17	0,23	–
PP......	10,5	13,2	14,3	15,4	15,7	16	15,9	–
PCa......	0,38	0,35	0,35	0,41	–	0,35	0,51	–
				Mouton 3.				
B_1.......	0,12	0,13	0,14	0,12	0,14	0,14	0,14	0,13
B_2.......	0,20	0,15	0,15	0,14	0,15	0,18	0,17	0,17
PP......	9,9	11	13,9	15,9	14,8	14,6	13,8	15,2
PCa......	0,30	0,32	0,35	0,33	0,30	0,34	0,36	0,31

la teneur des autres vitamines décroît de plus en plus à partir du grêle postérieur. On peut en déduire que l'absorption des vitamines B se fait à la fois au niveau du feuillet et de l'intestin grêle, la forte concentration observée dans le grêle antérieur correspondant à l'apport des sucs digestifs ainsi que le montrent également les variations de l'azote total observées par P. Raynaud ([4]) et par nous-même. Par contre, la presque identité des valeurs dans le rumen et le réseau semble exclure une absorption possible entre les deux réservoirs. Cette technique indirecte est criticable sur deux points. Il se pourrait que le transit digestif de l'oxyde de chrome soit différent de celui des principes alimentaires. D'autre part, disparition n'équivaut pas nécessairement à absorption. C'est pourquoi nous avons tenté d'utiliser une méthode directe.

Méthode directe. — Le principe réside dans la comparaison des teneurs en vitamines du sang jugulaire (témoin de la circulation générale) et du sang porte prélevé au niveau de chaque réservoir. Sur animal anesthésié à abdomen ouvert, le sang jugulaire est recueilli en début et en fin d'opération pour étudier les variations éventuelles de la vitaminémie au cours de l'intervention. Le sang porte est prélevé au niveau des veines efférentes du rumen, du réseau, du feuillet, de la caillette, de l'intestin grêle et du cœcum. Les essais ont porté sur les trois mêmes moutons. Les résultats se trouvent dans le tableau II.

Nous n'avons pu mettre en évidence aucune relation entre la concentration vitaminique du bol alimentaire à tel ou tel niveau et la vitaminémie correspondante. Celle-ci varie d'un animal à l'autre, mais, pour une vitamine donnée, les valeurs individuelles sont très constantes (aux erreurs expérimentales près). Il semble exister une vitaminémie de fond, identique dans le système porte et dans la circulation générale. Soit en raison de la disproportion entre la vitesse du débit sanguin et la lenteur de l'absorption, soit que les vitamines B empruntent la voie lymphatique et non la voie sanguine, il nous a été impossible de localiser le lieu de leur absorption par la méthode directe que nous avons utilisée.

En bref, nous ne possédons donc que des arguments indirects pour penser que l'absorption des vitamines B s'effectue essentiellement au niveau du feuillet et de l'intestin grêle.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur la présence de corticostéroïdes dans la graisse brune interscapulaire du Rat.* Note de M. **Louis Zizine**, présentée par M. Robert Courrier.

Des investigations chimiques et biologiques permettent d'envisager la présence de corticostéroïdes dans la graisse brune interscapulaire du Rat.

([4]) *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 35.

La graisse brune interscapulaire se différencie de la graisse blanche tant par son aspect histologique ([1]) que par son comportement biochimique ([2]). Plusieurs travaux expérimentaux ont mis en lumière les modalités réactionnelles de cette formation lipidique particulière sous l'influence des modifications fonctionnelles du système hypophyso-surrénalien. Atrophiée à la suite de l'hypophysectomie ou de la surrénalectomie, elle augmente de volume sous l'influence de la corticotrophine hypophysaire ([3]); en outre, divers types d'agression sont susceptibles de déterminer un certain degré d'hypertrophie au niveau de la graisse brune ([4]). On peut se demander si certaines réponses physiologiques communes à la corticosurrénale et au tissu lipidique interscapulaire ne comportent pas des incidences sécrétoires analogues. Aussi avons-nous tenté de mettre en évidence la présence de corticostéroïdes au niveau de la graisse brune interscapulaire du Rat.

L'augmentation du glycogène hépatique chez l'animal surrénalectomisé permet, comme on le sait, de caractériser la présence de corticostéroïdes porteurs d'une fonction oxygénée en C^{11}; grâce à sa sensibilité et à sa spécificité, ce test est d'ailleurs utilisé pour la détermination quantitative des stéroïdes d'origine surrénalienne. Chez des rats adultes de souche Wistar, la graisse brune interscapulaire a été prélevée. Un extrait a été ensuite préparé de la manière suivante : homogénéisation du tissu dans un mélange éther-chloroforme, partition entre hexane et alcool éthylique, extraction chloroformique, lavage à la soude diluée, évaporation dans le vide sous un courant d'azote. Un extrait de graisse blanche a été préparé dans les mêmes conditions. Ces deux extraits ont été administrés à deux lots de souris surrénalectomisées. Un troisième lot de souris surrénalectomisées n'a subi aucun traitement. Le glycogène hépatique a été dosé dans les trois groupes d'animaux selon la méthode de Venning ([5]).

Sur la figure suivante nous avons représenté schématiquement les différences — en pourcentage — entre le groupe des animaux traités à l'extrait de graisse blanche et le groupe des animaux témoins d'une part (5 %), entre le groupe des animaux traités à l'extrait de graisse brune et le groupe des mêmes animaux témoins d'autre part (62 %).

L'analyse des résultats permet de constater tout d'abord que les variations du taux du glycogène hépatique des animaux surrénalectomisés soumis aux extraits de graisse blanche diffèrent très peu du taux du glycogène hépatique des animaux surrénalectomisés témoins. Par contre, les écarts enregistrés

---

([1]) D. Fawcett, *Endocrinol.*, 41, 1947, p. 243.

([2]) J. Littrel, D. Martin et O. Hartman, *Anat. Rec.*, 89, 1944, p. 39; W. Hook et E. Barron, *Ann. J. Physiol.*, 133, 1941, p. 56.

([3]) D. Fawcett et I. Chester Jones, *Endocrin.*, 45, 1949, p. 609.

([4]) P. Lemonde et P. Timiras, *Rev. Canad. de Biol.*, 10, 1951, p. 76.

([5]) E. Venning, V. Kazmin et J. Bell, *Endocrinology*, 38, 1946, p. 197.

entre le groupe des animaux soumis aux extraits de graisse brune et les deux autres groupes sont hautement significatifs. Les résultats obtenus par ce test biologique, dont la spécificité est bien connue, permettent d'envisager la présence de corticostéroïdes au sein de la graisse brune interscapulaire. D'autres méthodes sont cependant nécessaires pour tenter de préciser la nature du ou des principes responsables de l'élévation du glycogène hépatique.

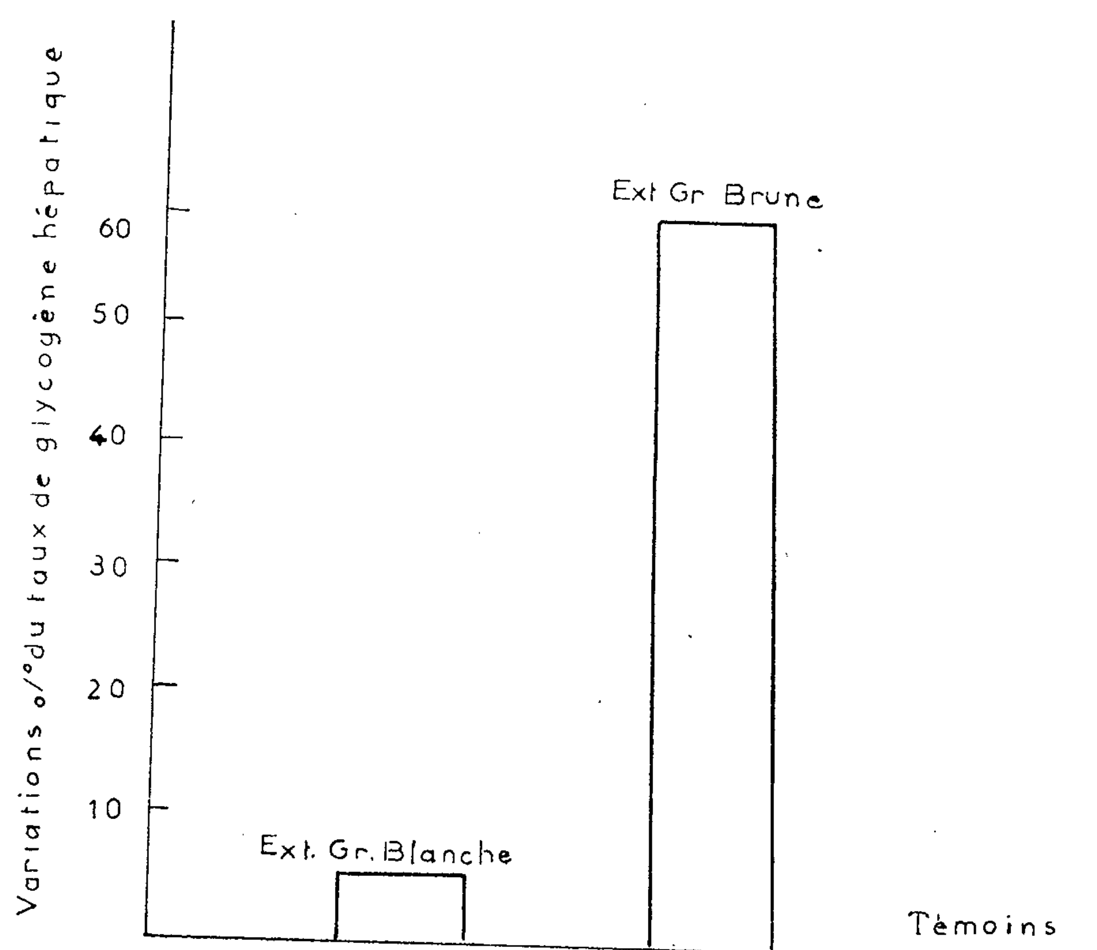


Fig. 1. — Action comparative d'un extrait de graisse blanche et d'un extrait de graisse brune sur le glycogène hépatique de souris surrénalectomisées.

Tout d'abord, une solution d'extrait de graisse brune dans l'alcool méthylique a été analysée au spectrophotomètre enregistreur de Cary. Nous avons pu constater ainsi l'existence d'une courbe d'absorption dans l'ultraviolet tout à fait comparable à celle obtenue, dans des conditions identiques, avec les corticostéroïdes, le maximum d'absorption se situant à 238 mμ. Cette réaction permet de caractériser, comme on le sait, un groupement α-β-éthylénique.

Nous avons mis ensuite en présence un extrait de graisse brune et une solution alcaline de chlorure de triphényltétrazolium. Une coloration violette s'est développée au bout de quelques minutes. Cette réaction est positive avec les stéroïdes porteurs d'une fonction α-cétol sur leur chaîne latérale.

Nous avons procédé également à la chromatographie sur papier de l'extrait de graisse brune. Les techniques de Zaffaroni ([6]) ont été utilisées. L'extrait a d'abord été analysé par le système cyclohexane-propylène-glycol. Puis, les fractions qui avaient très peu migré du point d'origine ont été éluées et soumises à une deuxième chromatographie sur un système chloroforme/formamide.

([6]) A. Zaffaroni, R. Burton et E. Keutman, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 109.

L'examen du chromatogramme en lumière ultraviolette sous écran fluorescent (ultraviolet Scanner) a révélé l'existence d'une bande d'absorption. Cette réaction est spécifique du groupement α-β-éthylénique en position 3(Δ^4/C^3). L'imprégnation du chromatogramme par une solution alcaline de triphényltétrazolium a permis de déceler, dans la région qui avait absorbé les radiations ultraviolettes, la présence d'une tache rose violacée. Cette réaction caractérise le groupement α-cétol de la chaîne latérale des stéroïdes. Le composé ainsi révélé par ces deux réactions s'est montré un peu plus polaire que les corticostéroïdes de référence, cortisone et hydrocortisone, soumis aux mêmes procédés d'identification.

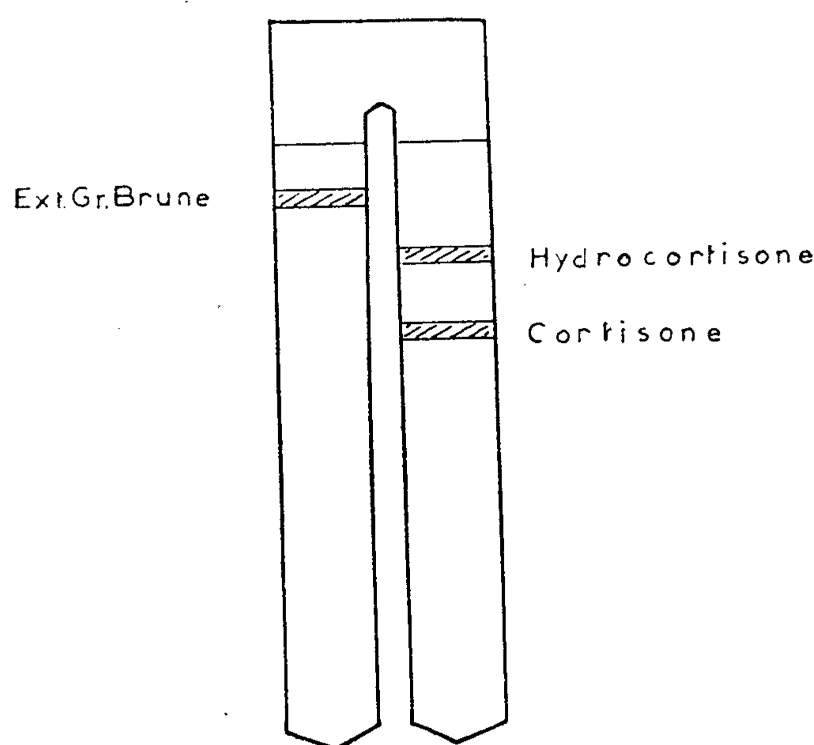


Fig. 2. — Chromatographie sur papier d'un extrait de graisse brune.

Ainsi les résultats fournis par le test du glycogène hépatique d'une part, par les investigations biochimiques d'autre part, permettent d'envisager la présence de corticostéroïdes dans la graisse brune interscapulaire du Rat.

N. B. — Au moment de la rédaction de ce manuscrit, nous prenons connaissance d'un travail de M. Nigeon-Dureuil, M. Rabinowicz et R. Ratsimamanga (*C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 1203) qui fait part de la présence de corticostéroïdes dans la graisse brune inter et périrénale du Rat surrénalectomisé.

ZOOLOGIE. — *A propos du système muco-sensoriel des Poissons Orbiculates.* Note de Mlle **Yseult Le Danois**, présentée par M. Louis Fage.

Le sous-ordre des Orbiculates, comprenant les Orbes épineux (*Tetraodontidæ*, etc.), les Poissons hérissons (*Diodontidæ*), les Coffres (*Ostracionidæ*) et les Môles (*Molidæ*), présente une remarquable évolution du système muco-sensoriel. Dans la famille la plus primitive, les Xénopté-

rides, ce système est constitué par un réseau de canaux et de lignes latérales extraordinairement développé, en particulier dans la région céphalique qu'il couvre d'un lacis complexe d'anastomoses, ne laissant libre que la ligne médiane du plafond cranien du dermethmoïde au supraoccipital. Le réseau charge de ses ramifications la gorge et l'abdomen et sur les flancs on relève trois fortes lignes latérales réunies par de nombreux canaux de moindre importance. Dans le *Xenopterus naritus* cette exubérance spéciale du système muqueux s'accompagne d'une hypertrophie inattendue des os dermiques du crâne. Encadrant une plaque impaire médiane, les frontaux et les pariétaux, prolongés en arrière par un extrascapulaire (ou tabulaire), recouvrent tous les os marginaux : post-frontaux, sphénotiques, ptérotiques. C'est un exemple typique de la concentration des scléroblastes autour des canaux muco-sensoriels, dont le rôle dans l'ostéogénèse dermique est connu des embryologistes et des paléontologistes. L'accumulation de calcaire s'accentue dans le *X. naritus* adulte à tel point que les lignes de suture des os disparaissent et que le crâne semble recouvert par une plaque unique (« roofing » des auteurs anglais).

Chez les Tétraodontes, les canaux et les lignes se réduisent à leurs troncs principaux par disparition graduelle des anastomoses, mais les éléments qui subsistent se renforcent par des saillies carénales, notamment chez les Lagocéphales. Les boucles et les piquants des Diodontes par l'imbrication de leurs racines arrivent à constituer autour du poisson une sorte de carapace qui exclut de la surface du corps le système latéral. Il en est de même dans les Poissons-lunes à peau cartilagineuse, mais dans ces formes l'épiderme comporte encore des glandes sécrétant un mucus abondant, souvent vénéneux. Chez les Coffres, un revêtement de plaques osseuses vient se superposer au crâne membraneux et sa disposition rappelle celle du réseau muco-sensoriel des Xénoptères, avec une série médiane d'os impairs. Ces analogies ne peuvent s'expliquer que par la survivance phylogénique d'un crâne dermique et d'un système muqueux reproduisant un type ancestral.

Parmi les poissons actuels, seuls les Batrachides du genre *Porichthys* peuvent rivaliser avec les Xénoptères en ce qui concerne l'extrême développement du système muco-sensoriel. On retrouve chez eux la multiplicité des canaux céphaliques, jugulaires et abdominaux et des lignes latérales. De plus la configuration des canaux muqueux craniens rappelle à un tel point celle des Xénoptères (*X. bellangeri*) qu'elle semble impliquer entre ces poissons une commune et lointaine origine que confirment du reste d'autres convergences anatomiques.

D'un point de vue plus général, en plus du rôle important que les organes muqueux jouent dans l'ostéogénèse, ils sont susceptibles de se prêter à de multiples adaptations.

Dans *Porichthys* les fossettes se transforment en organes phosphorescents par accumulation pigmentaire. Il en est de même chez les poissons de profondeur. La disposition des lignes de fossettes et d'organes lumineux a une valeur spécifique indiscutable et peut fournir une sérieuse base systématique (Gobiides, Hexagrammides, Myctophides, Batrachides, Tétraodontides). Les organes muco-sensoriels peuvent aussi se charger de toxines qui, sans formation de glandes appropriées, rendent le mucus venimeux en cas de piqûres (*Thalassophryne reticulata*, *Trygon*, Silurides, Diodontes).

Si l'on ajoute à la faculté d'accumulation la sécrétion protectrice et défensive du mucus dans nombre de poissons primitifs (Cyclostomes, Dipneustes), et enfin les perceptions sensorielles de la ligne latérale, telles qu'on les connaît dans les Téléostéens évolués, on peut concevoir l'existence chez les Poissons d'une véritable *fonction muco-sensorielle.*

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude biométrique de la différenciation mâle des Oniscoïdes femelles ayant reçu un implantat testiculaire : invalidité de la loi du tout ou rien.* Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Louis Fage.

Chez *Armadillidium vulgare* Latr. qui fait l'objet de cette étude, le dimorphisme sexuel, très marqué chez les adultes, porte à la fois sur l'ensemble des pléopodes, l'ensemble des péreiopodes et la coloration du corps.

Le développement de la différentiation sexuelle a été étudié biométriquement sur une population récoltée à la pointe du Ché (Charente-Maritime) et élevée depuis un an au laboratoire à 22°. Les résultats de cette étude, comparables à ceux que j'ai obtenus pour d'autres Oniscoïdes feront l'objet d'une publication ultérieure.

12 ♀ d'*Armadillidium vulgare*, prélevées dans le même lot que celles qui ont servi à l'étude biométrique ont reçu d'octobre 1954 à mai 1955 un implantat testiculaire adulte qui a induit une différenciation mâle. Toutes ont été suivies mue par mue et, chaque fois que cela a été possible, les exuvies ont été recueillies, leurs appendices montés sur lame et mesurés, ce qui a permis de reconstituer la progression de la différenciation sexuelle en la comparant à celle des jeunes ♂.

Voici les résultats de cette étude :

1° *La différenciation mâle des ♀ adultes implantées est plus rapide que celle d'un jeune ♂ :* à la deuxième mue suivant l'implantation 8 ♀ ont présenté des brosses de soies sur les carpopodites des péreiopodes 1 à 6, différenciation qui n'est atteinte chez un jeune ♂ qu'au bout de quatre mues à partir de l'état indifférencié, soit un minimum de 80 jours à 22°, alors que la deuxième mue des ♀ implantées est intervenue au bout des temps suivants en jours : 42, 63,

63, 72, 72, 79, 83, 97. Le même phénomène se retrouve pour l'apparition des brosses de soies des méropodites et des gouttières spermatiques des endopodites copulateurs.

2° A taille égale du corps, le degré de différenciation des ♀ implantées *ne dépend pas du nombre de mues mais du temps d'implantation, du volume et de la vitalité de l'implantat*, c'est-à-dire en fait de la quantité d'hormone sexuelle sécrétée par ce dernier. Réciproquement pour une quantité d'hormone sécrétée équivalente, *le degré de différenciation dépend de la taille de la ♀ implantée*. Toute une série de ♀ implantées ont acquis une même taille du corps à des stades divers de leur évolution :

NGt'$_4$, NGt'$_8$, 1/20 VGt$_2$ à la troisième mue post-opératoire correspondant à un temps d'implantation de 114, 98 et 97 jours;

1/20 VGt$_1$ à la quatrième mue, avec un temps d'implantation de 262 jours;

NG 1/3 t$_a^1$ à la sixième mue avec un temps de 308 jours.

Or le degré de différenciation est le même pour l'ensemble des variants sexuels chez les trois premières qui ont reçu un utricule testiculaire entier et pour NG 1/3 t$_a^1$ qui n'en a reçu qu'un 1/3 pour un temps d'implantation sensiblement triple.

Par contre la différenciation de 1/20 VGt$_1$ qui a reçu un utricule entier est plus poussée que celle des trois premières ♀, conséquence d'un temps d'implantation nettement supérieur Cette différence se retrouve à la mue suivante chez NGt'$_8$ (4e mue) et 1/20 VGt$_1$ (5e mue) : pour une même taille du corps mais un temps d'implantation supérieur chez 1/20 VGt$_1$, la différenciation de cette dernière est plus complète. Réciproquement, si l'on compare la quatrième mue de cette même ♀ avec la cinquième mue de la ♀ précédente, les temps d'implantation sont cette fois les mêmes, mais la taille supérieure de NGt'$_8$ correspond à une différenciation plus poussée.

3° La différenciation de l'ischiopodite et du méropodite du septième péréiopode est susceptible d'être aussi rapide que chez les jeunes ♂ ou au contraire très lente. *Elle peut s'arrêter et régresser* par suite d'un affaiblissement de la vitalité de l'implantat. La différenciation des exopodites des pléopodes 3, 4 et 5 est généralement ralentie ou arrêtée en même temps. Par contre, *les endopodites copulateurs continuent à s'accroître avec un taux variable*. Les brosses de soies des péreiopodes ne semblent pas régresser.

— La ♀ NG 1/3 t$_a^1$, implantée le 3 décembre 1954, est toujours en vie actuellement après avoir accompli sa huitième mue post-opératoire. Jusqu'à la sixième mue elle a présenté une progression extrêmement lente de la différenciation du septième péreiopode et une persistance de la marbrure ♀. A la septième mue a débuté une dédifférenciation de cet appendice, contemporaine d'un arrêt de la croissance de l'exopodite du troisième pléopode. Par contre, les endopodites copulateurs ont continué à s'accroître avec un taux sensiblement égal.

— La ♀ NGt'$_1$, implantée le 15 octobre 1954, a été suivie jusqu'au 6 juin 1955, après la sixième mue post-opératoire. Jusqu'à la quatrième mue elle a présenté une différenciation mâle très rapide de l'ensemble des appendices puis de la coloration; à la cinquième mue a débuté une dédifférenciation du septième péreiopode qui s'est accentuée à la mue suivante : l'ischiopodite s'est arrêté de croître, a perdu sa concavité sternale et, partiellement, son apophyse distale, tandis que le méropodite s'est au contraire plus développé, avec un taux

de croissance proche du taux ♀. Ceci montre bien que l'hormone ♂ accélère la croissance de l'ischiopodite et ralentit celle du méropodite, cette action étant réversible. Les pléopodes copulateurs ont cependant continué à croître, mais avec un taux de croissance plus faible, ainsi que les exopodites 1 à 5. Les brosses de soies des péreiopodes n'ont pas subi de dédifférenciation.

L'ensemble de ces résultats démontre :

1° que les caractères sexuels secondaires des Oniscoïdes présentent des *seuils différents de sensibilité à l'hormone* ♂, conformément aux résultats obtenus chez les Vertébrés;

2° que le développement normal d'un jeune ♂ correspond donc à l'extension de la différenciation sexuelle à des variants de moins en moins sensibles, c'est-à-dire requérant des doses de plus en plus fortes d'hormone;

3° que la loi du tout ou rien n'a pas plus de signification chez les Oniscoïdes qu'elle n'en a chez les Oiseaux depuis les résultats de Champy et de Wolff : *la différenciation de chaque caractère sexuel est progressive lorsque le seuil de sensibilité est dépassé.* Enfin cette différenciation est réversible pour certains caractères sexuels, comme elle l'est pour la crête des Gallinacés par exemple.

Ces résultats peuvent permettre une analyse plus facile des faits concernant la croissance des Crustacés et des données de la biométrie. Ils permettent également de comprendre la structure variable des individus intersexués que l'on rencontre très fréquemment chez les Oniscoïdes, de même que la régression de l'endopodite copulateur chez les Isopodes hermaphrodites de la famille des Cymothoïdés lors du passage à la phase ♀.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les esters phosphoriques liés aux protéines dans les structures cellulaires du foie de Rat.* Note de M[lle] **Yvonne Moulé**, présentée par M. René Fabre.

Les esters phosphoriques liés aux protéines qui existent à côté des acides nucléiques dans le foie de Rat sont inégalement répartis sur les structures cellulaires isolées par centrifugation différentielle. Il convient de signaler plus particulièrement la richesse de la fraction nucléaire en ces esters alors que les microsomes n'en possèdent que de faibles quantités.

Le rôle essentiel joué par les différents dérivés organiques du phosphore dans le métabolisme et l'énergétique de la cellule, explique l'intérêt soulevé par la mise en évidence dans les tissus, d'esters phosphoriques liés aux protéines. Nous donnons ici la répartition de ces esters sur les structures cellulaires du foie de Rat isolées par centrifugation différentielle.

La méthode G. Schmidt-S. J. Thannhauser [1] utilisée couramment pour

---

[1] *J. Biol. Chem.*, **161**, 1945, p. 83.

séparer et doser les acides nucléiques d'un tissu prévoit l'hydrolyse alcaline de l'échantillon préalablement débarrassé des composés phosphorés acidosolubles et lipidiques. L'acidification et la centrifugation de la liqueur conduisent à un précipité correspondant à l'acide désoxyribonucléique et aux protéines alors que les nucléotides ribonucléiques passent dans le surnageant (fraction IV). Le dosage colorimétrique à l'orcine de l'acide ribonucléique (ARN) montre que le phosphore ribonucléique ne représente qu'une partie du phosphore total de cette fraction IV ([2]) ([3]) ([4]).

Des travaux récents ont mis en évidence à côté de l'ARN plusieurs esters phosphoriques liés aux protéines et rendus eux-aussi acido-solubles par suite de l'hydrolyse alcaline impliquée par la méthode ([2]), ([4]), ([5]), ([6]). Le phosphore non nucléique appartient pour une faible part aux phosphoprotéines, au sens strict du terme, qui livrent dans les conditions du dosage leur phosphore sous forme d'orthophosphate ([1]), mais la plus grande partie (80 % dans le cas du foie de rat) correspond à d'autres composés organiques du phosphore. Nous trouvons que le phosphore ribonucléique représente en moyenne 75 % du P. total de la fraction IV (24 déterminations, extrêmes 69 et 83), valeur en accord avec celle donnée par Davidson; le rapport P. esters × 100/PT fraction IV est donc de 25 pour la cellule hépatique de rat normal.

Nous avons établi que ce rapport est très différent selon les structures cellulaires (colonne 1 du tableau), ceci indépendamment de leur concentration en ARN (colonne 3). En effet, si les mitochondries et la phase disperse sont riches en esters phosphoriques, les microsomes [qui contiennent la totalité du matériel basophile ergastoplasmique du cytoplasme ([7])] n'en présentent que de faibles quantités. Quant aux noyaux, le rapport montre que dans ces structures, il y a au moins autant de phosphore des esters que de phosphore ribonucléique.

La concentration de ces esters exprimée en μg de phosphore par mg d'azote protéique résiduel varie également selon la structure considérée (colonne 2), sans que, là encore, il y ait de relation avec la richesse en ARN (colonne 3). Il est intéressant de souligner que les noyaux constituent la fraction cellulaire la plus riche en esters, que ce soit par rapport au phosphore total ou par rapport à l'azote protéique.

([2]) G. W. Crosbie, W. C. Hutchison, W. M. Macindoe, M. Childs et J. N. Davidson, *Biochem. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 580.

([3]) Y. Moulé, *Arch. Sciences physiol.*, 7, 1953, p. 161.

([4]) J. E. Logan, W. A. Mannell et R. J. Rossiter, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 480.

([5]) P. Boulanger et J. Montreuil, *Biochem. Biophy. Acta*, 9, 1952, p. 619.

([6]) Y. Moulé, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 204.

([7]) J. Chauveau, A. Gautier, Y. Moulé et C. Rouiller, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 337.

Répartition des esters phosphoriques de la fraction IV
dans les structures cellulaires du foie de rat.

	$\frac{\text{P. esters} \times 100}{\text{P. total}}$.	$\frac{\mu\text{g P. esters}}{(\text{mg NPR})}$.	$\frac{\mu\text{g P. ARN}}{(\text{mg NP})}$.
Foie total.................	25	8 à 12	24 à 30
Mitochondries.............	42 à 46	13	13
Microsomes............ ...	13 à 20	13,5 à 19	63 à 73
Cytoplasme disperse.......	37 à 44	4 à 6	7
Noyaux..................	50 à 58	22 à 30	19 à 22

Mitochondries : isolées et lavées en milieu saccharose 0,88 M (centrifugation de 20 m à 24 000 g).
Microsomes : sédimentés après 4 h à 150 000 g dans le saccharose 0,88 M.
Noyaux : isolés selon la technique de Chauveau dans le saccharose 2,2 M (8).

Conclusions. — Les résultats présentés dans cette Note montrent que les structures cellulaires du parenchyme hépatique du rat sont inégalement riches en esters phosphoriques liés aux protéines, ceci indépendamment de leur concentration en acide ribonucléique. Il convient de signaler l'importance quantitative de ces composés dans les mitochondries, la phase du cytoplasme disperse et surtout dans les noyaux. Le taux des esters phosphoriques est-il, comme celui de certains constituants et enzymes, caractéristique de la fraction considérée ? C'est le problème que nous nous proposons d'examiner en dosant ces esters sur les structures cellulaires d'autres parenchymes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'influence des sels neutres dans l'hydrolyse des sucres par les acides étendus.* I. *Action des chlorures alcalins sur l'inversion du saccharose par l'acide chlorhydrique.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. René Fabre.

Les chlorures alcalins utilisés à la même concentration moléculaire d'une molécule-gramme par litre augmentent la vitesse d'hydrolyse du saccharose par HCl, N/10; cette action est identique pour KCl, NaCl, LiCl.

On a maintes fois signalé l'influence des sels neutres sur l'hydrolyse du saccharose par les acides étendus; en se bornant tout d'abord au cas où l'acide et le sel ont le même radical, l'action observée est très différente selon qu'il s'agit d'acides forts ou d'acides faibles, et elle varie, pour un même acide, avec sa concentration.

Plusieurs séries d'expériences réalisées en hydrolysant à froid le saccharose par l'acide chlorhydrique N/10 en présence de doses variables de chlorure de potassium nous ont permis de mettre en évidence, *lorsque*

(8) J. Chauveau, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 902.

la concentration du sel dépasse N/10, une augmentation de la vitesse d'hydrolyse, d'autant plus importante que cette concentration est plus forte. Ce fait paraît incompatible avec le recul possible de la dissociation de l'acide en présence d'un de ses sels, du moins si le dédoublement du sucre par l'acide est une réaction du premier ordre, imputable aux seuls ions H. Or, l'augmentation au cours du temps du rapport de la vitesse à la concentration du saccharose, l'influence des concentrations du sucre et de l'acide, conduisent à considérer l'hydrolyse du sucre par les acides étendus comme un phénomène plus complexe que ne le prévoyaient les anciennes théories et que traduisait l'équation de Wilhelmy ([1]).

En attribuant aux anions, aussi bien qu'aux cations, un rôle déterminé dans la réaction, nous avons pu établir mathématiquement une formule à deux exponentielles, cadrant de façon très satisfaisante avec l'expérience et donnant une vitesse initiale différente de zéro, ainsi qu'il doit en être, d'après l'examen des courbes $x = f(t)$, x désignant la quantité de saccharose hydrolysé au temps t ([2]).

L'hypothèse que nous avons formulée permettrait alors d'interpréter l'action des sels neutres : l'addition de chlorure de potassium à l'acide chlorhydrique pourrait bien diminuer la concentration en ions H, mais l'augmentation du nombre des anions serait susceptible de compenser au moins partiellement le recul de la dissociation de l'acide et l'action observée en définitive dépendrait de la grandeur relative des deux phénomènes antagonistes. S'il en est ainsi, la variation de vitesse obtenue par addition de chlorure de potassium à une solution sucrée soumise à l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique sera déterminée essentiellement par le nombre d'ions Cl apportés et ne devra pas changer si l'on substitue au chlorure de potassium un autre chlorure pourvu que la normalité soit la même.

Nous avons hydrolysé comparativement des solutions de saccharose à 5 g % par l'acide chlorhydrique N/10 seul ou en présence de KCl, de Na Cl, de Li Cl à une concentration moléculaire dix fois plus forte que celle de l'acide. Les quantités de sucre dédoublé à chaque instant ont été évaluées par voie optique, en tenant compte de la légère modification du pouvoir rotatoire des oses libérés, en présence des sels; la température a varié, au cours de la réaction, entre 22 et 26°. Le tableau ci-après indique, pour différentes valeurs du temps, les quantités de sucre dédoublé, en grammes pour 100 cm³.

([1]) M. Duboux, *Bull. Soc. Vaud. Sc. nat.*, 59, 1937, p. 243.

([2]) A. de Grandchamp-Chaudun et R. de Grandchamp, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 365 et *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1347-1352.

Temps (h).	Poids de saccharose hydrolysé (en grammes pour 100 cm³).			
	HCl, N/10.	HCl, N/10+KCl, N.	HCl, N/10+NaCl, N.	HCl, N/10+LiCl, N.
1....	0,198	0,398	0,396	0,397
2....	0,348	0,649	0,647	0,646
3....	0,512	0,887	0,888	0,886
4....	0,686	1,082	1,083	1,082
5....	0,825	1,309	1,309	1,311
6....	0,965	1,503	1,505	1,504
7....	1,104	1,674	1,675	1,674
8....	1,244	1,845	1,845	1,844
9....	1,372	2,027	2,028	2,030
24....	2,907	3,558	3,561	3,560
32....	3,325	4,134	4,138	4,135
54....	4,034	4,646	4,645	4,643
78....	4,442	4,874	4,870	4,871
102....	4,674	4,928	4,923	4,927

Comme on le voit, les trois chlorures alcalins augmentent, *de façon identique*, la vitesse de dédoublement du saccharose par l'acide chlorhydrique, dans les conditions de concentrations indiquées.

Nous avons, à titre de contrôle, vérifié ces résultats en dosant, par la méthode de G. Bertrand, le réducteur formé : en hydrolysant des solutions de saccharose à 5 g % par l'acide chlorhydrique N/10 seul ou en présence de KCl, de NaCl, de LiCl, de NH_4Cl normaux, nous avons obtenu les chiffres ci-dessous :

Temps.	Réducteur formé (en grammes par 100 cm³).				
	HCl.	HCl+KCl.	HCl+NaCl.	HCl+LiCl.	HCl+NH_4Cl.
Après 3 h	0,41	0,67	0,68	0,68	0,66
» 6 h	0,72	1,02	1,01	1,01	1,03

De nouvelles expériences sont prévues pour préciser l'action des chlorures autres que les chlorures alcalins.

PARASITOLOGIE. — *Identité possible des substances actives sur la formation des dispositifs capteurs chez les Hyphomycètes prédateurs et des substances antigéniques des extraits d'Helminthes parasites.* Note de M. **Louis Lamy**, présentée par M. Émile Roubaud.

Des expériences ont été entreprises dans le but de savoir si les substances capables d'induire la formation des dispositifs capteurs chez les Hyphomycètes prédateurs sont identiques aux substances antigéniques des extraits d'Helminthes parasites, ce qui, dans l'affirmative permettrait d'utiliser ces Champignons pour l'étude et le contrôle de ces antigènes.

Après les travaux de C. Drechsler (1917), J. Comandon et P. de Fonbrune (1938), É. Roubaud, R. Deschiens et L. Lamy (1939-1943) (¹) ont montré, y a plusieurs années, que l'on peut substituer aux Nématodes du sol susceptibles de provoquer la formation des dispositifs capteurs des Hyphomycètes des genres : *Arthrobotrys*, *Dactylella*, etc., des extraits de ces Helminthes libres ou d'Helminthes parasites (Trématodes, Cestodes, Némathelminthes) ou, même, des substances diverses d'origine animale telle que le sérum sanguin.

Partant de ces premières données et de la similitude existant entre la valeur antigénique des extraits d'Helminthes parasites et l'action de ces mêmes extraits sur la formation des pièges chez les Hyphomycètes prédateurs d'Helminthes, nous avons pensé qu'il serait intéressant de voir si cette similitude est réelle ou apparente. Nous avons entrepris, dans ce but, une série d'expériences susceptibles de déterminer, sinon la ou les substances spécifiques capables de déclencher la formation des dispositifs capteurs, mais, tout au moins, de donner une idée de la nature chimique de ces substances, d'une part, et, d'autre part, de montrer si l'identification de la ou des substances actives sur les Champignons est possible avec la ou les substances antigéniques des extraits de ces mêmes Helminthes parasites.

L'identification de la substance intervenant dans la formation des dispositifs capteurs avec la substance antigénique ne peut pas être faite *a priori*, mais ce qui est certain c'est que l'une et l'autre sont contenues dans l'extrait helminthique que nous appelons globalement « antigène parasitaire ».

Nous avons, dans ce but, commencé, d'une part, l'étude des différentes fractions chimiques de divers extraits d'Helminthes parasites (Douves, Liquide hydatique, Tænia, Ascaris, Filaires, etc.) sur la réaction biologique des Hyphomycètes et, d'autre part, l'étude de la valeur antigénique de ces mêmes fractions à l'aide de diverses réactions sérologiques sur le sérum de Lapins préparés avec l'extrait total des mêmes Helminthes.

Il est possible, naturellement, que la substance trouvée active ne soit pas la substance déclenchant directement la formation des pièges; elle n'est peut-être qu'une substance induisant la formation ou la mise en action d'une ou plusieurs autres substances présentes dans le mycélium du Champignon et qui seraient alors directement responsables de la réaction, comme cela se produit dans de nombreux processus biologiques.

Des expériences déjà faites au laboratoire avec le liquide hydatique,

---

(¹) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 245; **209**, 1939, p. 77; **215**, 1942, p. 450; *C. R. Soc. Biol.*, **129**, 1938, p. 619; **137**, 1943, p. 337-339.

les extraits de *Fasciola hepatica*, d'*Ascaris megalocephala*, en particulier, et dont nous donnerons les résultats détaillés ultérieurement, nous pouvons déduire :

1° que la température ordinaire de 15-20°, en milieu stérile, ne permet pas la conservation de l'activité de l'extrait helminthique, aussi bien pour la formation des pièges que pour le pouvoir antigénique;

2° que le froid (— 20°) permet la conservation de l'activité de la substance dans les deux cas. Nous avons éprouvé, en particulier, un liquide hydatique conservé en ampoules scellées à — 20° depuis 1947, c'est-à-dire depuis 9 ans : ce liquide était encore actif sur *Dactylella bembicodes*;

3° que la chaleur détruit la substance produisant la formation des pièges, aussi bien que le pouvoir antigénique de l'extrait;

4° que la lyophilisation n'altère pas ces substances;

5° que l'addition de substances antiseptiques, telles que le formol à la concentration de 2 °/₀₀, ne détruit pas cette substance.

La préparation et l'utilisation des antigènes d'Helminthes parasites posent précisément toute la série des problèmes que nous venons d'envisager. La valeur d'un antigène dépend de sa conservation avec le temps, la température, la stérilité du milieu, l'adjonction de certaines substances conservatrices ou antiseptiques type formol, la dessiccation, la lyophilisation, de même qu'elle dépend aussi de sa conservation dans le liquide de dilution.

Il est bien évident que si la preuve peut être faite de l'identité des substances actives dans l'un et l'autre cas, la réaction biologique des Hyphomycètes prédateurs de Nématodes pourra être utilisée dans l'étude et le contrôle des antigènes parasitaires du type Helminthe, en particulier.

VIROLOGIE. — *Nouvelle méthode de production en grande quantité du virus de la fièvre aphteuse, chez la Vache, et propriétés du virus ainsi obtenu.* Note de M. **J.-André Thomas**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Notre troisième méthode de culture du virus de la fièvre aphteuse sur embryome électif développé chez la Vache (1) permet de produire — lorsque les conditions sont correctement appliquées — un virus virulent; mais celui-ci est associé aux diverses substances provenant des cellules épithéliales embryonnaires implantées chez cet animal et qui servent de milieu de culture. Nous avons élaboré une *quatrième méthode* de culture *in vivo*, dans un liquide d'œdème provoqué sans implantation de pulpe cellulaire :

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 518; *ibid*, 236, 1953, p. 758; *ibid*, 237, 1953, p. 1186; *ibid*, 239, 1954, p. 1557 et 1884.

seules peuvent intervenir les cellules réactionnelles non épithéliales fournies par le sujet. Dans un ordre d'idées voisin, nous rappellerons les tentatives infructueuses de H. Vallée, et de H. Vallée et H. Carrée, puis les travaux de P. Rinjard et G. Cordier (2), et de P. Giroud et A. Jezierski (3). Les conditions de notre quatrième méthode sont sans rapport avec celles de ces auteurs; en outre, elles permettent d'obtenir, sans broyage ni extraction cellulaire, un virus dont les propriétés biologiques pourraient offrir de nouvelles possibilités de lutte contre la fièvre aphteuse. Nos recherches ont été poursuivies sous l'égide de la Direction des Services Vétérinaires du Ministère de l'Agriculture, avec l'autorisation de la Direction des Services Vétérinaires de la Seine et de la Municipalité d'Ivry. Elles ont porté, à titre préliminaire, sur 14 vaches; elles feront l'objet d'un Mémoire où les détails techniques seront exposés.

1. Production du virus. — La souche de virus aphteux (A 5, de titre 10^{-6}) est réactivée par passage sur bovin. Cette souche a un haut pouvoir pathogène et provoque une fièvre aphteuse grave généralisée : ce sont les aphtes primaires provenant de ce passage de réactivation qui servent aux inoculations ultérieures. On prépare un bovin neuf, en lui injectant sous la peau de chaque flanc, 5 l d'un milieu de culture dépourvu de cellules et filtré bactériologiquement. Ce milieu a la propriété de déterminer, en moins de 1 h 30 mn, le développement d'un très gros œdème dur. Le lendemain, l'œdème s'étend de la région prémammaire au fanon. Dans cet état, qui est bien supporté, l'animal reçoit une inoculation dans la muqueuse linguale du virus très virulent d'aphtes, venant d'être réactivé par passage. Il contracte la fièvre aphteuse; il est abattu au stade des aptes primaires décollables. Son liquide d'œdème est prélevé de façon aseptique (*plus d'une dizaine de litres*) et immédiatement congelé. Il contient le virus aphteux. Il est ensuite décongelé, filtré et conservé, soit à l'état sec après lyophilisation, soit à l'état liquide après addition de glycérine.

2. Pouvoir pathogène du virus aphteux d'œdème. — 1° *Titrage* (5 inoculations de 0,1 cm³ dans la muqueuse linguale pour chaque dilution; dose totale de 0,26 à 22,2 µg/kg de poids vif selon le bovin. Ce virus provoque de petits aphtes aux points d'inoculation jusqu'à la dilution 10^{-6}, mais, fait digne de remarque en matière de fièvre aphteuse, *l'évolution se limite à ces petits aphtes : il n'y a pas, même à 10^{-2}, de généralisation aphteuse*; *la maladie reste presque inapparente.* Tout se passe donc comme si ce virus était atténué par les conditions mêmes de sa culture *in vivo*. Inversement, le virus d'aphte réactivé donne, pour 5,5 µg/kg (10 000 doses infectieuses) une fièvre aphteuse généralisée grave.

---

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 100, 1929, p. 977.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 1180 et 1182.

2° *A dose massive* (inoculation dans la muqueuse linguale, en 20 points, de 1,25 g de virus d'œdème non dilué, soit 10 400 µg/kg) une fièvre aphteuse généralisée se développe, mais *elle se termine en 4 jours* sans atteinte sérieuse de l'état général. *A dose forte* (1000 µg/kg) sous la peau, en émulsion eau-huile de vaseline, il y a aussi fièvre aphteuse généralisée, mais bénigne et tardive (virus lyophilisé : incubation 10 jours, durée 3 jours), ou assez bénigne (virus glycériné : incubation 4 jours, durée 6 jours) : ici encore, pas d'atteinte sérieuse de l'état général. *En somme, le virus aphteux d'œdème provoque, selon la dose et les modalités, divers degrés de maladie aphteuse.*

3. Pouvoir immunisant du virus aphteux d'œdème. — 1° Trois mois après avoir subi des inoculations intralinguales pour titrage (22,2 µg de virus par kilogramme) et n'avoir présenté que de petits aphtes locaux sans aucune autre manifestation aphteuse, une vache est soumise à une épreuve de contage naturel en étable (voisinage de deux vaches aphteuses infectées par le virus d'œdème). L'animal résiste dans les limites admises pour la vaccination (seulement deux petits aphtes primaires de 0,5 cm, cicatrisés en 2 jours; ne cesse de manger le fourrage; aucune atteinte de l'état général); 50 jours plus tard, cette vache ainsi rechargée en virus par l'épreuve de contage, est soumise à l'inoculation intralinguale en deux points de 10 000 doses infectieuses de virus d'aphte de la souche; elle résiste totalement sans aphtes primaires. La même inoculation donne chez une vache témoin une fièvre aphteuse généralisée.

2° Les vaches chez qui le virus d'œdème à dose forte ou massive a produit une fièvre aphteuse généralisée mais bénigne, résistent aussi totalement, comme il fallait s'y attendre, à l'inoculation intralinguale de 10 000 doses infectieuses.

3° Ces animaux immunisés contre le virus A 5 sont alors inoculés avec le virus O 2 : ils contractent tous une fièvre aphteuse généralisée. Comme le virus d'aphte, le virus d'œdème conserve sa spécificité et ne vaccine que contre la variante inoculée.

Discussion. — 1° Les réelles difficultés de la vaccination antiaphteuse plurivalente ont été maintes fois signalées récemment, en particulier par G. Ramon [4] : l'abattage est donc préconisé dès l'apparition d'un foyer aphteux. N'y a-t-il scientifiquement pas mieux à faire ?

2° Plusieurs auteurs insistent avec raison sur la non-fixité possible des souches de virus vaccins vivants [G. Ramon [5]] et sur la nécessité de la

(4) *Off. int. Épizoo.*, **41**, 1954, p. 820; *Bull. Acad. Méd.*, **139**, 1955, p. 176; *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 839.

(5) *Off. int. Épizoo.*, 39, 1953, p. 759.

répétition des injections de vaccins [G. Ramon (6), J. Basset (7), etc.]. Le virus d'œdème, sans atténuation artificielle, peut vacciner le bovin, mais il ne représente pas une souche atténuée par sélection d'un virus vivant, entretenue comme telle; il est produit chaque fois à partir d'un inoculum très virulent, comme virus atténué par les conditions imposées à sa synthèse *in vivo*. D'autre part, il semble, pour le moment, qu'il faille recharger une fois l'animal en virus.

3° Les classiques conseillaient « l'aphtisation » empirique avec un torchon ou une brosse souillés de virus. Pour certains « l'aphtisation dirigée » avec une souche naturellement atténuée semble préférable à la vaccination actuelle [L. Placidi, (8)]. Le virus d'œdème, dont le prix de revient est bas, permettrait en cas d'épidémie une « *aphtisation contrôlée* ». D'autres recherches doivent montrer si, dans des conditions exactement convenables, l'immunité peut s'établir suffisamment sans qu'apparaisse même les petits aphtes primaires non évolutifs.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Certains avortements chez la Femme peuvent être dus à des agents situés à côté du groupe de la psittacose.* Note (*) de MM. **Paul Giroud**, **Francis Roger** et Mlle **Nicole Dumas**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours de certaines épidémies, des réponses *sérologiques* positives vis-à-vis du groupe néo-rickettsien, observées chez des femmes avortant dans les premiers mois, nous ont amené à étudier systématiquement des cas sporadiques, à rechercher des éléments punctiformes dans le placenta, à isoler des souches, à mettre en évidence des anticorps chez les animaux inoculés.

Les malformations du fœtus, bien connues du point de vue clinique et du point de vue expérimental, nous ont amené avec A. Giroud à expérimenter sur la Ratte pleine aux différents stades de sa gestation, d'abord l'agent provoquant chez le Rat la maladie inapparente la plus classique, *Rickettsia prowazeki* (1), puis l'intoxication produite par *Toxoplasma gondi* (2). Ces deux agents, s'ils nous ont montré quelques modifications dans la structure fœtale, nous ont surtout prouvé qu'ils pouvaient être des facteurs d'avortement.

---

(6) *Off. int. Épizoo.*, 40, 1953, p. 5.

(7) *Rev. Méd. Vét.*, 16, 1953, p. 593.

(8) *Off int. Épizoo.*, 39, 1953, p. 657.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) A. Giroud, P. Giroud, M. Martinet et R. Vargues, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 44, 1951, p. 563.

(2) P. Giroud, A. Giroud et M. Martinet, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 47, 1954, p. 505.

Dans l'espèce animale, d'autres éléments pathogènes comme *Rickettsia burneti* peuvent intervenir. Nous avons montré que même chez les bovins ayant avorté, en dehors des brucelles, il peut y avoir des réactions sérologiques positives vis-à-vis du groupe de la psittacose ([3]). Ces faits étaient connus pour les ovins ([4]).

Au cours d'une épidémie ayant sévi pendant deux mois dans un village du Centre de la France, suivie par le Docteur Chaugne, nous avons étudié sérologiquement 10 sujets à différents temps de leur maladie. A la suite d'une hyperthermie à 39°, une femme avorte à un mois et demi environ. Son sérum, prélevé deux fois, est positif sur les antigènes néorickettsiens (T.13, X.14, V.14 et S.15). Le premier vient d'un perroquet, le deuxième et le troisième de l'Homme, le quatrième d'un bovin. Il s'agissait d'une fermière vivant dans un domaine d'exploitation agricole.

Par ailleurs, en Afrique centrale, nous avions constaté avec le Docteur Jadin à Mibirizi qu'une Africaine soignée par le Docteur Goeyvaerts avortait à trois mois à la suite d'une hyperthermie. Son sérum était très fortement positif sur notre antigène T.13. Dans le même temps, mais dans une région différente, une Européenne avortait et présentait le même test. Nous avons alors inoculé au cobaye, après examen microscopique pour éliminer les produits contenant des bactéries, du placenta d'Africaines ayant avorté. Le sérum des cobayes a présenté ultérieurement une variation nette vis-à-vis de cet antigène.

A notre retour à Paris, nous avons repris cette question en inoculant le cerveau d'un avorton humain de cinq mois et son placenta. Les passages successifs sur souris du cerveau de l'embryon ne donnèrent pas de résultats. Au contraire, le placenta inoculé à la Souris a provoqué une maladie clinique : poils hérissés, respiration rapide à partir du 12ᵉ jour. Au 18ᵉ, la rate est grosse. On peut mettre en évidence des corps punctiformes bien colorés en rouge et de grosses enclaves intranucléaires dans le foie. Il y a aussi des corps élémentaires dans le poumon (souche P.15). Ce même placenta inoculé au cobaye ne provoque qu'une hyperthermie transitoire à partir du 22ᵉ jour.

A la suite de ces constatations, nous avons systématiquement examiné le sérum de 15 femmes ayant avorté spontanément et que nous avait adressé le Professeur agrégé Lepage. Par ailleurs, nous avons eu huit sérums de provenance diverse concernant des parisiennes ou des provinciales.

Sur 22 sérums, 7 étaient positifs en agglutination et 3 en fixation du complément vis-à-vis des antigènes T.13, V.14 ou X.14. Parmi ces sérums,

---

([3]) P. Giroud, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 419.

([4]) J. T. Stamp, A. D. Mc Ewen, J. A. A. Watt et D. I. Niobeth, *Vet. Record*, 62, 1950, p. 251.

deux étaient légèrement positifs vis-à-vis de l'antigène toxoplasme, tandis qu'ils étaient complètement négatifs sur les 10 autres antigènes rickettsiens et néo-rickettsiens.

Dans un dernier temps, ayant pu constater la constance des résultats donnés par une modification de la technique de Macchiavello pour la mise en évidence des éléments punctiformes, nous avons examiné des fragments de placenta provenant d'avortements des premiers mois et constaté la présence de ces éléments colorés en rouge ou en bleu. L'examen microscopique permettait aussi d'éliminer les fragments souillés de bactéries. Le sérum 12.087, par exemple, qui correspondait à une fausse couche de trois mois chez une femme de 25 ans, provoquait une légère agglutination de la souche V.14 et de notre antigène boutonneux, une fixation ++ sur les antigènes T.13, V.14 et + sur X.14. Le contrôle pulmonaire était complètement négatif ainsi que la réaction vis-à-vis des toxoplasmes. Des fragments de placenta, broyés et mis en contact avec des solutions de streptomycine-pénicilline, provoquaient chez la Souris la culture d'éléments punctiformes (souche L.17). Notre souche X.14, qui est du même type, provoque expérimentalement l'avortement chez la Rate.

A 16 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus du* 14 décembre 1955.)

Note présentée le 28 novembre 1955, de M. *King-Lai Hiong*, Un théorème d'unicité relatif à la théorie des fonctions méromorphes :

Page 1692, 2e ligne, *au lieu de*

$$(1)\qquad q\mathrm{T}(r, f) < \overline{\mathrm{N}}(r, f) + q\mathrm{N}\left(\frac{1}{f}\right) + \sum_{\nu=1}^{q} \mathrm{N}\left(r, \frac{1}{f^{(k)} - b_\nu}\right),$$

lire

$$(1)\qquad q\mathrm{T}(r, f) < \overline{\mathrm{N}}(r, f) + q\mathrm{N}\left(r, \frac{1}{f}\right) + \sum_{\nu=1}^{q} \mathrm{N}\left(r, \frac{1}{f^{(k)} - b_\nu}\right).$$

Page 1692, 9e et 10e lignes, *au lieu de* $\sum_{\nu=1}^{q} \mathrm{N}\left(r, \frac{1}{f^{(k)} - b_\nu}\right)$, *lire* $\sum_{\nu=1}^{q} \mathrm{N}\left(r, \frac{1}{f^{(k)} - b_\nu}\right)$ et *au lieu de* $\mathrm{N}\left(r, \frac{1}{f^{(k+1)}}\right) + \mathrm{S}_k(r, f)$, *lire* $\mathrm{N}\left(r, \frac{1}{f^{(k+1)}}\right) + \mathrm{S}_k(r, f)$.

Page 1692, 15e ligne, *au lieu de*

$$(3)\qquad [p + q - o(1)]\,\mathrm{T}(r, f) < \sum_{\mu=1}^{p+1} \overline{\mathrm{N}}\left(r, \frac{1}{f - a_\mu}\right) + \sum_{\nu+1}^{q+1} \overline{\mathrm{N}}\left(r, \frac{1}{f^{(k)} - b_\nu}\right),$$

lire

$$(3)\qquad [p + q - o(1)]\,\mathrm{T}(r, f) < \sum_{\mu=1}^{p+1} \overline{\mathrm{N}}\left(r, \frac{1}{f - a_\mu}\right) + \sum_{\nu=1}^{q+1} \overline{\mathrm{N}}\left(r, \frac{1}{f^{(k)} - b_\nu}\right).$$

Page 1693, 10e ligne *au lieu de* et par soit cinq ensembles, *lire* et par soit les cinq ensembles.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 FÉVRIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 21 janvier 1956, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **RENÉ DE MALLEMANN**, pour occuper, dans la Section des Membres non résidants, la place vacante par le décès de M. *Pierre Teilhard de Chardin*.

Il est donné lecture de ce décret.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Paris, le 3 février, de M. **ÉMILE BOREL**, Membre de la Section de Géométrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera lue à l'Académie par M. **PAUL MONTEL**, en la prochaine séance. Cependant, dès maintenant M. **JACQUES HADAMARD**, au nom de la Section de Géométrie, tient à exprimer l'émotion de celle-ci et combien elle ressent la perte que fait la science tout entière.

HYDRAULIQUE. — *Étranglement optimum pour chambre d'équilibre avec apport de débit au-dessus de l'étranglement.* Note (*) de M. **LÉOPOLD ESCANDE**.

Définition et détermination de l'étranglement optimum. Abaques correspondants donnant également les caractéristiques des oscillations.

Soit Q_a le débit d'apport déversant dans la chambre d'équilibre et Q_0 le débit maximum des turbines (*fig.* 1).

A priori, un déclenchement à pleine charge, faisant passer le débit des turbines de Q_0 à zéro en une durée que nous supposerons nulle, peut intervenir dans deux conditions différentes, en ce qui concerne le régime permanent initial. Celui-ci peut correspondre à :

(*) Séance du 30 janvier 1956.

Première hypothèse. — Un débit d'apport Q_a et un débit du canal d'amenée : $Q_c = Q_0 - Q_a$.

Deuxième hypothèse. — Un débit d'apport nul et un débit du canal d'amenée $Q_c = Q_0$.

Dans la première hypothèse, si l'on désigne par P_0 et R_0 les pertes de charge dues au passage du débit Q_0 dans le canal d'amenée (P_0) et dans l'étranglement (R_0), le niveau du plan d'eau, à l'instant initial, est à la cote

$$z'_0 = -p_0(1-q_a)^2 + r_0 q_a^2, \qquad \text{avec} \quad q_a = \frac{Q_a}{Q_0}.$$

en considérant les grandeurs relatives.

Immédiatement après la fermeture des turbines le débit provenant du canal d'amenée traverse l'étranglement en créant une perte de charge

$$r'_0 = r_0(1-q_a)^2.$$

La surpression y'_0, à cet instant, à l'extrémité aval du canal d'amenée, est donc telle que

$$y'_0 = r_0[q_a^2 + (1-q_a)^2] - p_0(1-q_a)^2.$$

Nous appelons z'_m la valeur relative de la cote maxima atteinte ensuite par le plan d'eau, au moment où sa vitesse ascensionnelle V s'annule, dans cette première hypothèse.

Dans la deuxième hypothèse, le plan d'eau part d'une cote initiale $(z'')_0 = -p_0$ et le débit Q_0 traverse l'étranglement en créant une perte de charge $r''_0 = r_0$ de telle sorte que la surpression initiale est $y''_0 = r_0 - p_0$.

Nous appelons z''_m la valeur relative de la cote maxima atteinte ensuite par le plan d'eau au moment où sa vitesse ascensionnelle V s'annule, dans cette deuxième hypothèse.

Par définition, l'étranglement optimum est celui qui réalise l'égalité de la plus grande des deux surpressions y'_0 ou y''_0 et de la plus grande des deux montées z'_m ou z''_m.

La comparaison de y'_0 et y''_0 montre que l'on a

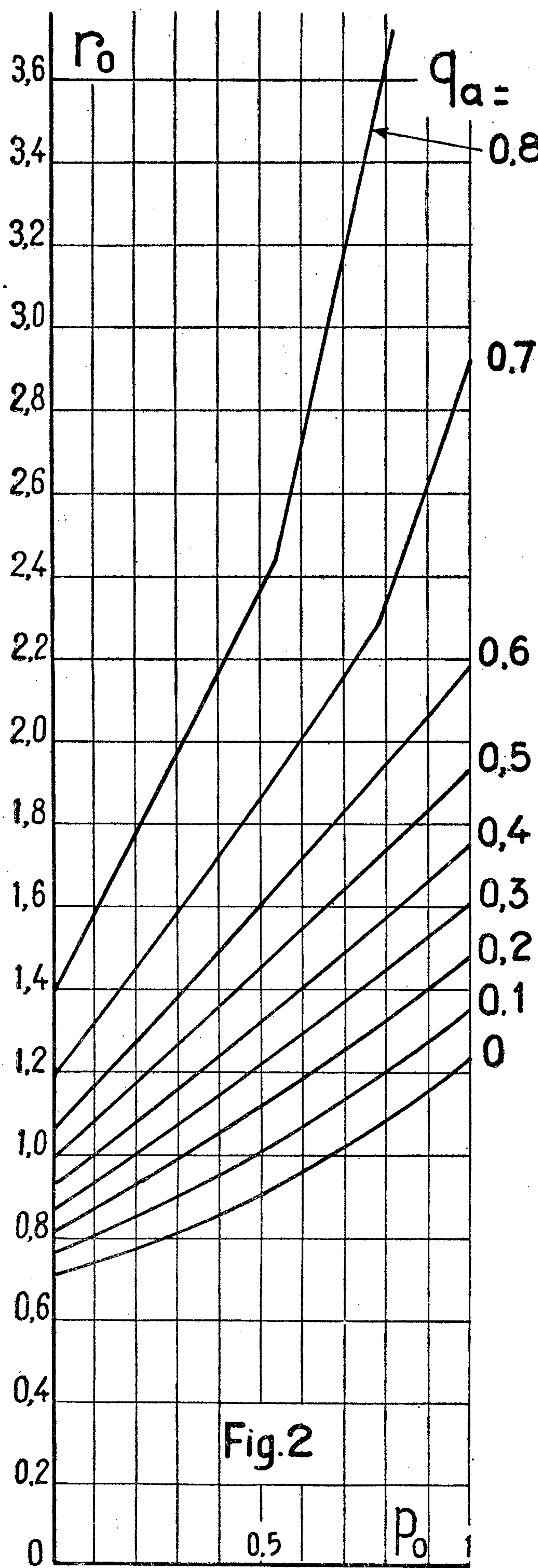
$$(1) \qquad y'_0 < y''_0 \quad \text{pour} \quad r_0 > p_0 \quad \text{et} \quad q_a < q_{al} = \frac{2(r_0 - p_0)}{2r_0 - p_0}$$

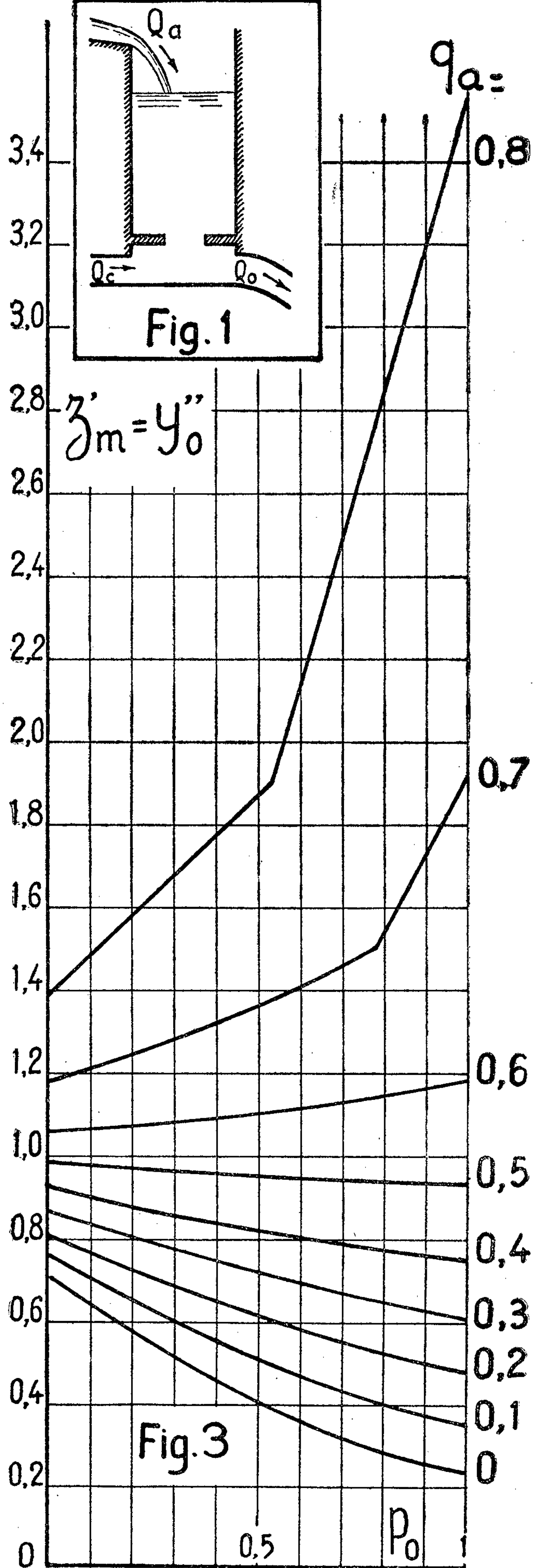
conditions toujours réalisées en pratique.

La comparaison des expressions donnant $(z'')_0$ et $(z')_0$ montre que l'on a

$$(2) \qquad (z'')_0 < (z')_0.$$

Les inégalités (1) et (2) montrent que, dans la première hypothèse, le plan d'eau part d'un niveau plus élevé, d'une part, et le freinage dû à la contre pression est plus faible, d'autre part, que dans la seconde hypothèse : il en résulte une montée du plan d'eau supérieure, dans la première hypothèse, à ce


r_0
$q_a =$
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
3,6
3,4
3,2
3,0
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0,5
p_0
1
Fig. 2


Q_a
Q_c
Q_0
Fig. 1
$z'_m = y''_0$
$q_a =$
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
3,4
3,2
3,0
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0,5
p_0
1
Fig. 3

qu'elle est dans la seconde, c'est-à-dire :

$$z'_m > z''_m.$$

Cette remarque, jointe au résultat caractérisant les valeurs respectives de y'_0 et y''_0 :

$$y'_0 < y''_0$$

montre que l'étranglement optimum est celui qui doit réaliser la condition

$$z'_m = y''_0 = r_0 - p_0.$$

Pour toutes les valeurs de q_a comprises entre 0 et 0,8 et pour toutes les valeurs de p_0 comprises entre 0 et 1, nous avons cherché, par tatonnements, l'étranglement optimum défini par la double condition

$$z'_m = y''_0 = r_0 - p_0.$$

On voit que, pour les plus fortes valeurs de q_a et de p_0 le système devient apériodique, la plus forte montée du plan d'eau correspondant à la cote atteinte par celui-ci dans le régime permanent final.

Nous avons présenté nos résultats sous forme de deux abaques qui donnent, en fonction de p_0 et de q_a, les valeurs de l'étranglement optimum r_0, et les valeurs de $z'_m = y''_0$ (*fig.* 2 et 3).

L'examen de l'ensemble des résultats obtenus montre que les deux hypothèses

$$q_a < q_{al}, \qquad r_0 > p_0$$

sur lesquelles sont basées les considérations théoriques, sont constamment vérifiées.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Papilionacées. Développement de l'embryon chez* l'Hedysarum coronarium *L.* Note de M. **René Souèges.**

On retrouve chez l'*Hedysarum coronarium* les lois du développement déjà observées chez les autres Hédysarées. Les parois de segmentation dans le proembryon s'orientent selon le *type oblique* des types géométriques de clivage. Il ne semble nullement se différencier, au stade des quadrants ou plus tard, une cellule épiphysaire véritable. Le suspenseur est particulièrement développé.

Reproduisant, d'après L. Guignard, une séparation des genres des Papilionacées, basée sur la présence ou l'absence d'un suspenseur et sur sa structure quand il existe, D. A. Johansen [1] cite l'*Hedysarum coronarium* L. comme premier exemple de Papilionacées manquant de suspenseur. Il s'agit là d'une

---

(1) *Plant Embryology. Embryogeny of Spermatophyta*, Waltham, Mass. U. S. A., 1950, p. 187.

erreur regrettable due certainement au fait que l'auteur a pris une connaissance imparfaite du texte et des figures du Mémoire du célèbre embryologiste français. Dans les conclusions de son travail, celui-ci (p. 142) [2], rapporte au groupe de plantes n'offrant pas de suspenseur, les Mimosées et quelques Hédysarées, mais, à la page 126, envisageant tout spécialement le cas de l'*Hedysarum coronarium*, il écrit : « La cellule-mère de l'embryon ne se différencie par la marche particulière de ses segmentations qu'après un accroissement très prolongé du suspenseur (*fig.* 214). Le sommet du sac embryonnaire est occupé en entier par ce dernier, dont les cellules très riches en protoplasma s'arrondissent d'autant plus qu'elles sont plus proches de l'embryon et par suite de la partie la plus large de la cavité. L'albumen se forme au-dessous du suspenseur [au-dessus sur nos figures] autour du petit globule embryonnaire uni à cet organe par un isthme étroit et court. A partir de ce moment, le contenu des grosses cellules se résorbe au profit de l'embryon. »

Ce que nous avons déjà fait connaître sur l'embryogénie des Hédysarées [3] nous apporte toutes lumières sur le mode d'édification de l'embryon proprement dit et du suspenseur dans cette tribu. Les descriptions et les dessins qui font l'objet de cette Note, tout en permettant de confirmer les succinctes remarques de L. Guignard, montrent clairement comment procède, dans le détail, la segmentation, chez l'*Hedysarum coronarium*, et comment arrivent à se constituer, chez cette plante, les différentes parties de l'embryon.

Une tétrade proembryonnaire en A_1 (*fig.* 3) est engendrée par cloisonnement à peu près vertical des deux cellules *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire (*fig.* 1). Les cloisons apparaissent parfois nettement obliques, presque horizontale en *cb*, séparant, en *ca*, deux éléments d'aspect dissemblable, *a* et *b* (*fig.* 5). Dès le début les divisions se montrent surtout actives dans la cellule basale. Ainsi, au stade tricellulaire (*fig.* 2), la cellule basale s'est divisée avant sa sœur; elle a engendré quatre cellules en 5, cinq en 7, alors que la cellule apicale n'a encore produit que deux éléments; en 8, 9, 10, 11, 12, au moment de la génération des quadrants, on peut dénombrer huit à seize éléments tirant origine de la cellule basale. Tous ces éléments concourent à la génération d'un suspenseur *sensu stricto;* les figures 12 à 17, 19 à 22, permettent d'assister à sa construction; ses dimensions deviennent considérables et il arrive à remplir bientôt à peu près la moitié de la cavité du sac embryonnaire; la figure 38 qui reproduit l'aspect général de l'embryon d'où est tiré le détail de la figure 37 permet de se rendre compte de la taille que prend le suspenseur, par rapport à celle de l'embryon proprement dit, au moment où celui-ci va donner naissance aux protubérances cotylédonaires.

Les deux blastomères produits par la cellule apicale (*fig.* 7) se partagent par des cloisons plus ou moins obliques pour donner quatre éléments homologues de quadrants qui se montrent parfois groupés en tétraèdre (*fig.* 10). Mais ces cloisons obliques, n'étant pas nécessairement normales l'une à l'autre, font apparaître (*fig.* 11) au sommet du proembryon,

---

[2] L. GUIGNARD, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, **12**, 1881, p. 126 et 142.

[3] R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1254; **237**, 1953, p. 450 et 1199; **240**, 1955, p. 2100.

deux paires superposées d'éléments, homologues des quadrants, visibles encore plus nettement en 12 dans un autre embryon de la même jeune gousse, coupé selon un plan longitudinal différent du précédent.

Les deux éléments ou les deux quadrants de la paire supérieure (*fig.* 12 à 15, 17) engendrent la partie cotylée *s. lato*, *pco*. Ils se partagent encore par parois inclinées donnant des groupements cellulaires dans lesquels il est difficile de suivre exactement la série des

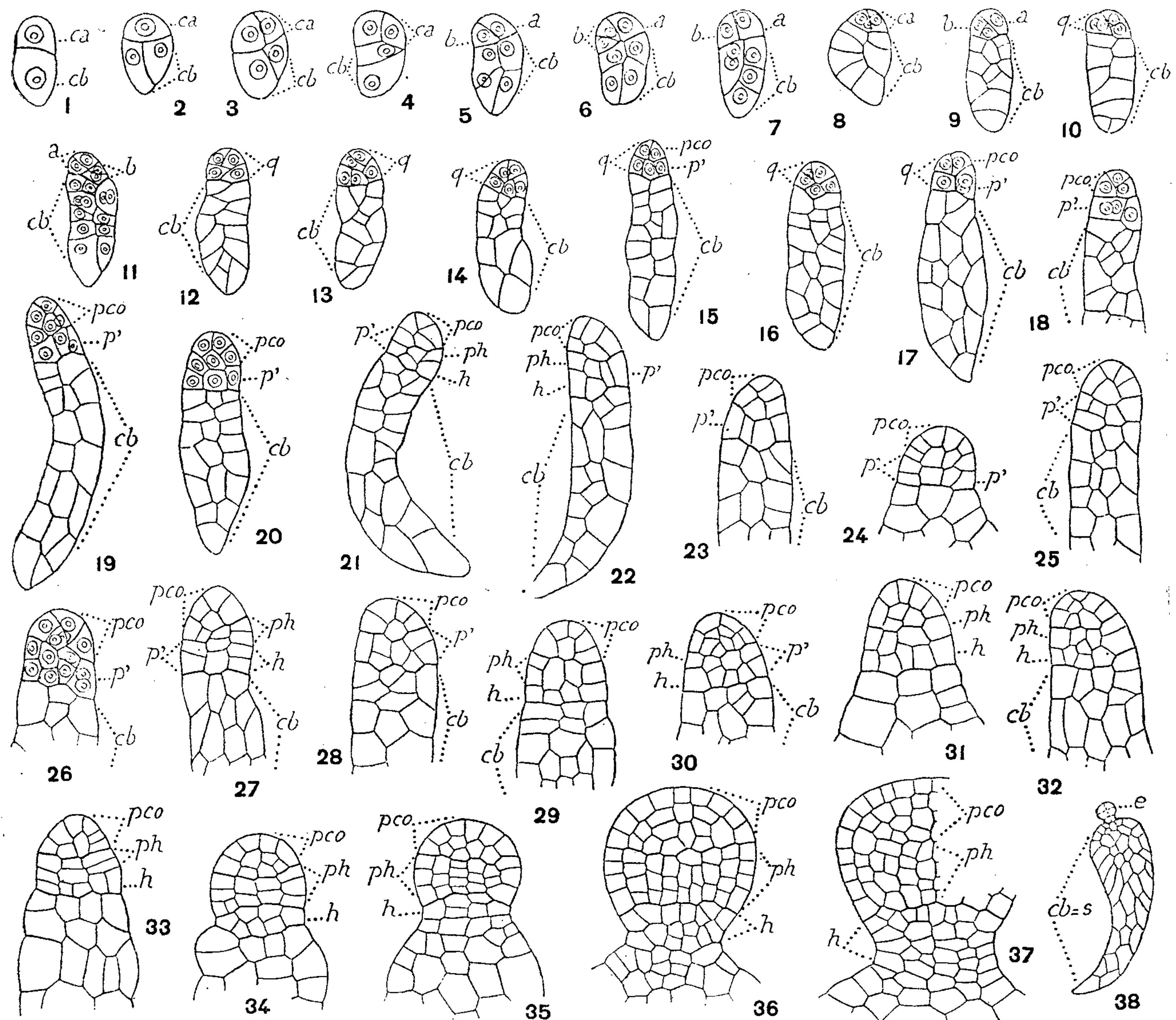


Fig. 1 à 38. — *Hedysarum coronarium* L. — Le développement du proembryon. *ca*, cellule apicale du proembryon ou les premiers blastomères qui en sont issus; *cb*, cellule basale ou suspenseur, *s*; *a* et *b*, cellules-filles de *ca*; *q*, quadrants; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *p'*, couche cellulaire génératrice de la partie hypocotylée, *ph*, et de l'hypophyse, *h*; *e*, embryon proprement dit. — G = 275; 28 pour la figure 38.

divisions. En 18, trois éléments ont été engendrés, environ quatre ou cinq dans les figures 19 à 23 et 25; plus tard, il s'en produit un plus grand nombre (*fig.* 33 à 37) formant, au voisinage de l'axe, deux à quatre assises cellulaires; ceux qui se disposent à la périphérie prennent tous les caractères de cellules épidermiques dès que l'embryon s'arrondit avant la naissance des cotylédons. — Malgré la différenciation apparente d'une cellule du sommet (*fig.* 10, 18, 26), au stade des quadrants ou plus tard, on ne peut vraiment affirmer qu'il se constitue une cellule épiphysaire véritable, c'est-à-dire vraiment fonctionnelle, génératrice du point végétatif de la tige épicotylée.

Les deux éléments de la paire cellulaire subterminale, homologues de deux quadrants inférieurs (*fig.* 11, 12), prennent généralement des cloisons à direction verticale, plus ou moins inclinées (*fig.* 13, 15,17, 18, 19) et forment une couche cellulaire correspondant à l'assise p' déjà rencontrée chez les autres Hédysarées. Cette couche se dédouble ensuite par divisions transversales (*fig.* 20 à 31) en deux nouvelles assises ph et h, génératrices l'une de la partie hypocotylée, l'autre d'une hypophyse véritable. En 33, une troisième strate cellulaire s'est séparée; en 34, 35, 36, 37, la différenciation de ph et de h s'est accentuée; dans la région supérieure axiale de l'hypophyse (*fig.* 35) semblent déjà se séparer les éléments qui fourniront les initiales de l'écorce de la racine et ceux qui entreront dans la construction de la partie terminale de la coiffe. Généralement, les macromères constitutifs du suspenseur se distinguent aisément des micromères qui participent à l'édification de l'embryon proprement dit; dans certains cas cependant, cette distinction est difficile, des éléments originaires de la cellule basale se divisant activement et contribuant à la formation du pédicule qui rattache l'embryon proprement dit au suspenseur (*fig.* 37).

Ce qui attire surtout l'attention dans l'histoire du développement de l'embryon de l'*Hedysarum coronarium,* c'est la disposition inclinée des parois de segmentation. A cet égard, cet embryon se rattache nettement au type *spirale* ou *oblique* des types géométriques de clivage, auquel se rapporteraient des formes de passage, par torsion de l'axe vraisemblablement, entre les deux types opposés, orthoradial et parallèle ([4]). Ainsi s'expliqueraient la dyssymétrie terminale du proembryon, l'apparition d'une cellule du sommet rappelant une cellule épiphysaire, l'agencement des éléments homologues de quadrants, l'irrégularité des cloisonnements dans la partie cotylée. Malgré les dispositions variables qui résultent de l'orientation des parois, les lois fondamentales du développement ne subissent pas de variations très profondes; elles sont comparables à celles qui ont été établies au sujet des autres Hédysarées et qui ont permis de rattacher toutes les plantes de cette tribu examinées jusqu'ici au mégarchétype VI du premier groupe embryogénique.

Le suspenseur ne manque certes pas; dès les premiers stades, il prend un grand développement et devient énorme au terme de la vie proembryonnaire.

Relativement à ce qui a été ajouté aux dernières lignes de ma Note précédente sur l'*Hippocrepis comosa* L. ([5]), il convient de préciser que ce sont les cases du mégarchétype VI (et non V), dans les trois premières périodes du système embryogénique, qui sont jusqu'ici occupées uniquement par des Papilionacées, comme le mettent très nettement en relief les tableaux dernièrement publiés par A. Rau ([6]).

([4]) R. Souèges, *La Segmentation* (2e fasc.), V, p. 14, Paris, 1936.

([5]) R. Souèges, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2103.

([6]) A. Rau, *Phytomorphology*, **4**, 1954, p. 425.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fréquences propres des membranes vibrantes.* Note (*) de M. **Georges Pólya**.

La formule asymptotique classique, due à Hermann Weyl, pour la $n^{\text{ième}}$ fréquence propre d'une membrane vibrante n'est valable que pour n très grand. Un raisonnement simple montre qu'on peut, du moins pour certaines formes particulières de la membrane, remplacer l'équation asymptotique par une inégalité valable pour chaque valeur de n.

1. Soit D un domaine borné plan et C sa frontière. Nous considérons deux problèmes aux limites classiques

$$\Delta u + \lambda u = 0 \quad \text{dans D}, \qquad u = 0 \quad \text{sur C}, \tag{1}$$

$$\Delta u + \mu u = 0 \quad \text{dans D}, \qquad \frac{\partial u}{\partial n} = 0 \quad \text{sur C}: \tag{2}$$

Δ est l'opérateur de Laplace, n est la normale de C, (1) est le problème des membranes vibrantes, (2) celui des membranes vibrantes « libres ». Les valeurs propres du système (1) seront désignées par $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots$, celles du système (2) par $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \ldots$, l'aire de D par A. Les quantités λ'_n, μ'_n, A' seront liées à un domaine D' et λ''_n, μ''_n, A'' à un domaine D'' de la même manière que λ_n, μ_n, A sont liées à D. Nous appelons le domaine D un *pavé* si une infinité de domaines congruents à D (par translation ou par symétrie) couvrent le plan entier sans lacunes et sans empiéter les uns sur les autres. Un triangle ou un quadrilatère quelconque est un pavé; un hexagone est certainement un pavé s'il possède un centre de symétrie.

Théorème. — *Si* D *est un pavé et* k *un entier positif quelconque*

$$A\lambda_k \geqq 4\pi k, \tag{3}$$

$$A\mu_k \leqq 4\pi(k-1). \tag{4}$$

On sait que le quotient des deux membres de (3) tend vers 1 lorsque k tend vers ∞, et la même chose vaut pour (4). Je démontrerai (3) mais je ne démontrerai (4) qu'en admettant une restriction assez forte. Il y a quelque temps j'ai énoncé l'hypothèse que (3) et (4) sont valables pour un domaine quelconque (1).

2. J'écris $D' \supset nD''$ si D' contient n domaines congruents à D'' qui ne s'empiètent pas. Si ces n domaines couvrent D' sans lacune, j'écris $D' = nD''$. Les lemmes suivants ne sont que des cas particuliers soigneusement choisis des théorèmes connus (2).

(*) Séance du 16 janvier 1956.

(1) *Voir* G. Polya, *Mathematics and plausible reasoning*, Princeton, 1954, 2, p. 51-53.

(2) *Voir* R. Courant et D. Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik*, Berlin, 1924, 1, p. 330-331, théorèmes 2 et 4.

LEMME 1. — *Si* $D' \supset nD''$, *on a* $\lambda'_{kn} \leqq \lambda''_k$.

LEMME 2. — *Si* $D' = nD''$, *on a* $\mu'_{(k-1)n+1} \geqq \mu''_k$.

3. Soit D un pavé, D′ un carré dont l'aire $A' = 1$ et D″ un domaine semblable à D tel que

$$A'' = h^2 A. \tag{5}$$

Alors, en vertu de la similitude,

$$\lambda''_k = \lambda_k h^{-2}, \qquad \mu''_k = \mu_k h^{-2}. \tag{6}$$

Couvrons le plan par des pavés congruents à D″ et soit n le nombre de ceux parmi ces pavés qui se trouvent à l'intérieur de D′; alors le lemme 1 devient applicable. Faisons $h \to 0$; alors $n \to \infty$,

$$nA'' = nh^2 A \to A' = 1 \tag{7}$$

et, comme on sait,

$$\lambda'_{kn} \sim 4\pi kn, \qquad \mu'_{(k-1)n+1} \sim 4\pi(k-1)n. \tag{8}$$

De (6), (7), (8) et du lemme 1 on conclut immédiatement (3).

4. Je ne démontrerai (4) que dans le cas très particulier où D est un trapèze. Soit D′ le parallélogramme d'aire $A' = 1$ qui, par une droite menée par son centre, est partagé en deux trapèzes semblables à D. Par des droites parallèles à ses côtés divisons D′ en m^2 parallélogrammes congruents, tous semblables à D′, et subdivisons chacun de ces m^2 parallélogrammes en deux trapèzes semblables à D. Nommons D″ un des $2m^2$ trapèzes ainsi obtenus et mettons $n = 2m^2$; alors le lemme 2 devient applicable. Nous définissons h par (5). Alors (6) est valable, (7) devient trivial puisque $nA'' = 1$ et (8) est également valable. De (6), (7), (8) et du lemme 2 on conclut immédiatement (4).

Ce raisonnement est applicable à une grande variété de formes de D avec quelques modifications. Pour démontrer (4) complètement, on devrait savoir davantage de la continuité de μ_n comme fonctionnel de D [3].

ÉLECTROMÉTALLURGIE. — *Sur l'aluminothermie sous vide de la chaux, et des aluminates de calcium.* Note (*) de MM. **PIERRE VIGNIAL** et **JEAN-LUCIEN ANDRIEUX.**

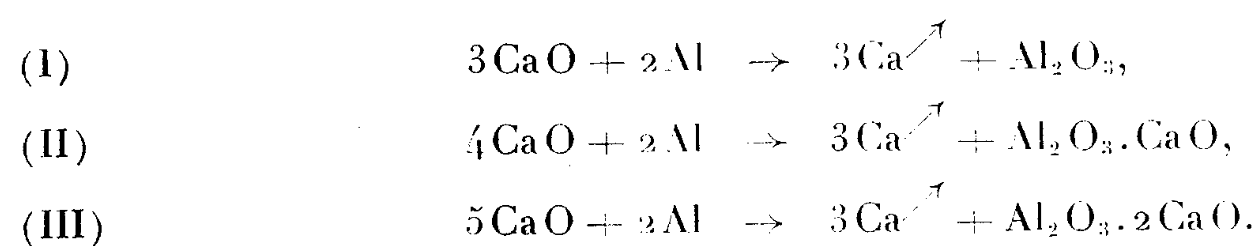
Un diagramme est proposé pour représenter les résultats de l'étude systématique de la réduction aluminothermique sous vide de la chaux et des aluminates de calcium. Il s'étend dans le triangle $Al-CaO-Al_2O_3$ sur un large domaine de pourcentages du réducteur, et depuis la chaux jusqu'à l'aluminate 2A.C; l'extraction maximum de 78,8% du calcium a été obtenue.

(3) *Cf.* COURANT et HILBERT, *loc. cit.*, p. 342, le corollaire au théorème 10.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

La production du calcium est à l'heure actuelle essentiellement réalisée par réduction aluminothermique de la chaux sous vide. Plusieurs brevets et des études partielles ont été publiés à ce sujet. On sait que si le schéma de base est $3\,CaO + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3 + 3\,Ca\nearrow$, une partie de la chaux est, en fait, scorifiée par l'alumine formée : les auteurs citent ainsi les divers aluminates $Al_2O_3.3\,CaO$, $Al_2O_3.2\,CaO$, $3\,Al_2O_3.5\,CaO$ et $Al_2O_3.CaO$ dont la composition permet de définir le rendement en calcium de la chaux chargée (¹).

Nous avons entrepris l'étude systématique de cette réaction qui n'avait jamais été faite. Trois mélanges ont été utilisés, répondant aux schémas stœchiométriques suivants :



(I) $3\,CaO + 2\,Al \rightarrow 3\,Ca\nearrow + Al_2O_3$,

(II) $4\,CaO + 2\,Al \rightarrow 3\,Ca\nearrow + Al_2O_3.CaO$,

(III) $5\,CaO + 2\,Al \rightarrow 3\,Ca\nearrow + Al_2O_3.2\,CaO$.

Les matières premières étaient un mélange pastillé de chaux pulvérisée et de poudre d'aluminium titrant respectivement 98,6 % de CaO et 95,7 % d'aluminium métal. Au cours d'essais préliminaires nous avons employé des pastilles entières; leur produit de réaction était constitué de plusieurs couches par suite de la diffusion des vapeurs métalliques à travers les aluminates frittés; ici, notre matière de départ a été constituée par 2 g environ de morceaux de pastilles de dimension maximum au plus égale à 4 mm, deux fois l'épaisseur de la couche extérieure homogène rencontrée lors des opérations préliminaires.

La température finale des charges a varié entre 700 et 1200° C, sous des pressions maintenues par introduction d'argon entre 1 et 5.10^{-3} mm de mercure; après une heure de dégazage à 700°, la température a toujours été maintenue trois heures à sa valeur maximum, réglée à ± 2° près.

Les produits ont tous été soumis à trois types d'investigations : étude de la poudre aux rayons X, analyse chimique pour détermination de l'aluminium et du calcium, mesure de la quantité de métal restant, par attaque acide, rassemblement et dosage des gaz dégagés (²).

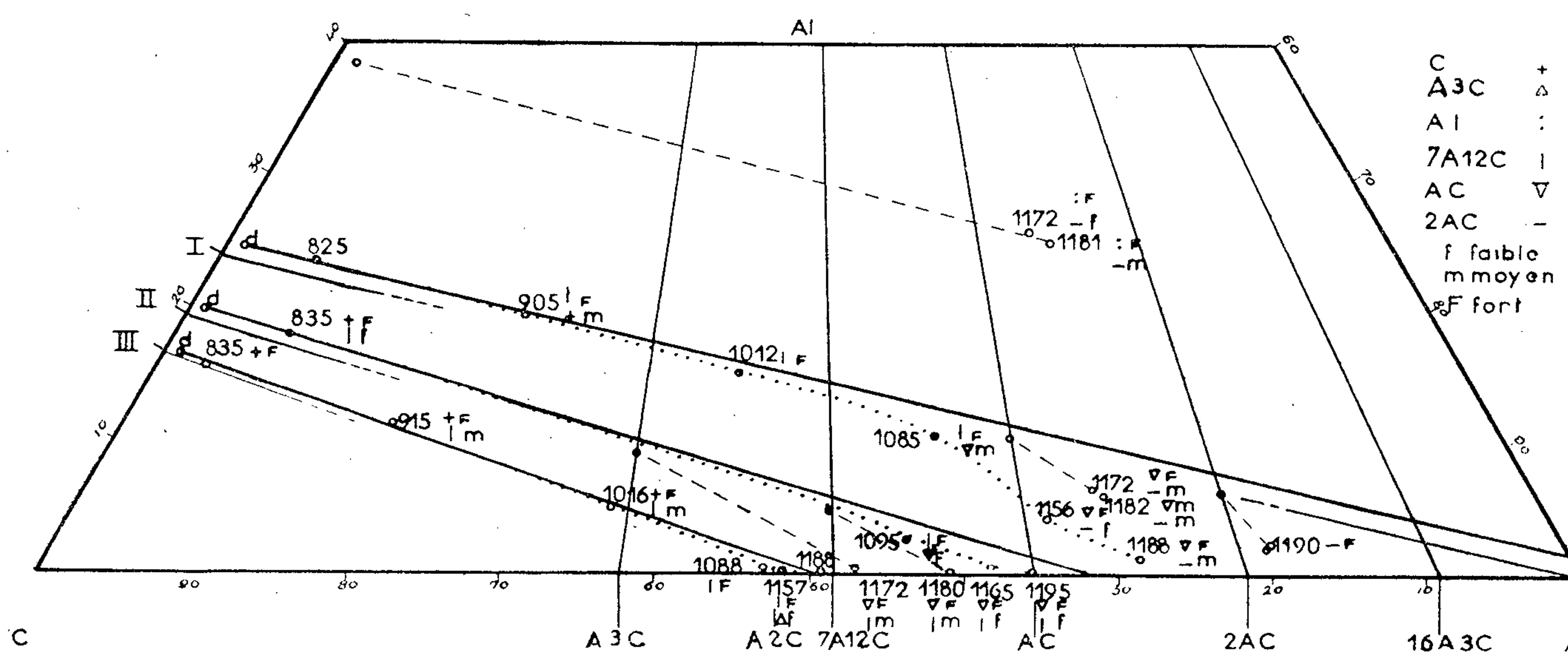
Nous avons ainsi pu étudier la progression de la réaction. Les résultats sont rassemblés sur le diagramme triangulaire ci-joint dont les sommets sont l'alu-

---

(¹) C. C. Loomis, *Trans. Electrochem. Soc.*, 89, 1946, p. 207; Fujita, *J. Electrochem. Soc. Jap.*, 19, 1951, p. 148; *Dominion Magnésium*, B. F. n° 918.015, 1947, C. Décroly et al., *Ind. Chim. Belge*, 17, 1952, p. 129; I. T. M. Atkinson, L. M. Pidgeon, *Trans. Can. Inst. Min. Met.*, 51, 1948, p. 26.

(²) P. Vignial, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 587.

minium, l'alumine et la chaux; dans les essais dont il est fait état ici, nous n'avons mis en évidence aucun autre constituant, ce qui nous autorise à les représenter dans ce plan.



Les divers composés reconnus dans le système chaux-alumine sont notés par leurs initiales sur le côté correspondant : A.3 C, 7A.12 C (habituellement noté 3A.5C), A.C., 2A.C, 16A.3C (ou 6A.C), ainsi que la composition 2 A.C, à laquelle il est souvent fait référence dans la littérature.

Les mélanges de départ, marqués *d*, présentent un léger excès d'aluminium et d'alumine sur les charges types (I), (II) et (III) des équations ci-dessus. Les droites en trait plein, issues des points de départ, qui représentent théoriquement le cours des réactions, sont donc légèrement décalées vers le haut par rapport aux lignes tracées en partie seulement, qui joignent respectivement les points (I), (II) et (III) au composé d'aboutissement de l'équation correspondante, Al_2O_3, $Al_2O_3.CaO$, $Al_2O_3.2CaO$.

Les lignes provenant du sommet caché, allant aux composés sur la base, jouent le rôle des lignes de conjugaison d'un vrai diagramme ternaire.

Les points représentatifs effectivement trouvés sont accompagnés de la température de travail et de la composition mise en évidence aux rayons X, les intensités étant estimées visuellement.

Nous voyons ainsi que les mélanges de type (II) et (III) suivent d'assez près le schéma théorique qui les représente; l'essai (II) à 1195° en particulier montre un excellent épuisement de la charge : le rendement de la chaux en calcium est alors de 71,8 % et celui de l'aluminium, 92, 6 %; l'essai (III) à 1 188° donne des rendements de 60,7 et 97 %. Or, en théorie, selon les schémas stœchiométriques (II) et (III), les rendements en calcium devraient être 75 et 60 %, ceux de l'aluminium demeurant 100 %.

Par contre, les mélanges (I) dotés d'une quantité d'aluminium supérieure, suivent le schéma proposé (I) jusque vers 1 000°, pour ensuite s'en écarter

fortement : la réaction à 1195° fournit le rendement maximum en calcium de 78,8 %, contre 100 % théorique, l'épuisement de l'aluminium étant déjà de 97,6 % pour un rendement de 76,5 % seulement. Etant donné que nous n'avons pas pu mettre en évidence d'autre composé de l'aluminium que l'alumine elle-même dans les aluminates formés, nous pouvons considérer que l'écart, croissant au-dessus de 1 000° entre le schéma (I) et les expériences réalisées, est dû à la perte croissante d'aluminium volatilisé : celle-ci atteint 20,7 % du métal chargé pour l'opération à 1 195°. A cette température en effet, la pression de vapeur saturante de l'aluminium serait de l'ordre de 10 à 20 μ, très supérieure à celle régnant dans le four (4).

Quant aux aluminates formés, nous voyons qu'à droite de la formule 7A.12C (ou 3A.5C), la composition est bien celle définie par les lignes de conjugaison aluminium-aluminates : entre 7A.12C et 2A.C, le premier disparaît, A.C apparaît et cède la place à 2A.C. Nous signalons pour la première fois que ce dernier aluminate peut être atteint par aluminothermie de la chaux.

A gauche du diagramme, la chaux demeure le constituant principal; le premier aluminate apparu est 7A.12C et non le tricalcique : celui-ci n'apparaîtra, faiblement, que dans l'essai (III) à 1157°. En effet, dans les mélanges de chaux et d'alumine riches en chaux, l'aluminate monocalcique est le premier à se former; il réagit ensuite avec l'excès de chaux pour donner 7A.12C entre 900 et 1000° (3), et A.3C seulement vers 1200°. Ces températures sont plus basses de 100° environ dans nos expériences, où la formation des aluminates, réaction à l'état solide, est facilitée par la diffusion de l'aluminium liquide (4); nous n'avons pu mettre l'aluminate monocalcique nettement en évidence dans cette partie du diagramme.

Afin de vérifier et de préciser par la suite le mécanisme de ces réactions, nous avons fait une série d'expériences nouvelles, partant des aluminates A.3C, 7A.12C, A.C et 2A.C, préparés par synthèse, et reconnus par analyse chimique et cristallographique présenter les compositions voulues. Les teneurs de départ ont été choisies à l'intersection des lignes (I) et (II) théoriques, non entièrement tracées sur notre diagramme, avec les lignes de conjugaison de l'aluminium et des composés en question. La pente des lignes tiretées joignant les points de départ aux points finaux, est plus forte que celles constatées pour les réactions avec la chaux et les pertes d'aluminium pour le même temps de réaction atteignent 25 % du réducteur chargé dans le cas du départ de l'aluminate A.C, et 50 % dans le cas de 2A.C. La progression de la réduction au delà du stade de l'aluminate 2A.C, impossible à mettre en évidence précédemment, n'a pu être poussée lors des essais partant de ce composé lui-même, jusqu'à un composé supérieur ou à l'alumine. Il en a été de même

(3) W. L. de Keyser, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 60, 1951, p. 516.

(4) P. Gross, *Trans. Can. Inst. Min. Met.*, 51, 1948, p. 279.

pour les essais comportant un excès considérable de réducteur, figurés dans la partie supérieure de la figure. Cet aluminate serait donc pour nous le terme pratique de l'extraction du calcium.

Nous reviendrons ultérieurement de façon plus détaillée sur ce sujet.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Jean-Pierre Vigier intitulé : *Structure des micro-objets dans l'interprétation causale de la théorie des quanta*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **Robert Courrier** dépose sur le Bureau de l'Académie un fascicule intitulé : *La médecine française en Algérie*, par **Edmond Sergent**.

M. **Gaston Julia** fait hommage à l'Académie d'un nouveau tirage de deux fascicules des *Cahiers scientifiques*, contenant : Fascicule VI : *Principes géométriques d'analyse*. Première partie. Leçons faites à la Sorbonne, recueillies et rédigées par Marcel Brelot et René de Possel. Fascicule XIV : *Leçons sur la représentation conforme des aires multiplement connexes*, recueillies et rédigées par Georges Bourion et Jean Leray.

M. **Paul Montel** fait hommage à l'Académie d'un nouveau tirage de l'Ouvrage de **Henri Lebesgue** intitulé : *Les Coniques*, dont il a écrit la *Préface*.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'Entomologie du Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Eugène Séguy* obtient 50 suffrages contre 1 à M. *Jean Bourgogne*; il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Bourgogne* obtient 45 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne, ... M. **Eugène Séguy**.
En seconde ligne .... M. **Jean Bourgogne**.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1956, ouvert en la séance du 30 janvier, est clos en celle du 6 février.

52 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. MATHÉMATIQUES : *Prix Carrière.* — MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, G. Darmois, N....

II. MÉCANIQUE : *Prix Montyon, Henri de Parville.* — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. ASTRONOMIE : *Prix Arago.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, L. Picart, P. Montel, J. Cabannes, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, G. Darmois.

IV. GÉOGRAPHIE : *Prix Delalande-Guérineau, Binoux.* — MM. Ch. Maurain, J. Tilho, L. de Broglie, G. Durand-Viel, A. Chevalier, É.-G. Barrillon, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, N....

V. NAVIGATION : *Prix Plumey.* — MM. M. de Broglie, H. Villat, J. Tilho, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, N....

VI. PHYSIQUE : *Prix L. La Caze, Hughes, Général Ferrié, Rochat-Juliard.* — MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, F. Joliot, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, E. Darmois, F. Perrin.

VII. CHIMIE : *Prix Montyon des Arts insalubres, L. La Caze, fondation Cahours, médaille Berthelot, prix Émile Jungfleisch.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, P. Lebeau, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron.

VIII. GÉOLOGIE : *Prix Demolombe, Carrière, Fonds des jeunes géologues.* — MM. M. Caullery, Ch. Jacob, Ch. Mauguin, A. Chevalier, F. Grandjean, R. Courrier, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau.

IX. PHYSIQUE DU GLOBE : *Prix Victor Raulin.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Chevalier, A. Pérard, F. Joliot, R. Courrier, J. Cabannes, P. Lejay, D. Cot.

X. BOTANIQUE : *Prix Desmazières, Foulon.*—MM. G. Bertrand, L. Blaringhem,

A. Chevalier, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier.

XI. Zoologie : *Prix Foulon.* — MM. M. Caullery, P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy.

XII. Économie rurale : *Prix Paul Marguerite de la Charlonie, Foulon, Mme Albert Demolon.* — MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, A. Chevalier, R. Courrier, A. Mayer, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, N....

XIII. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Bréant, Argut, Lannelongue, Jean Dagnan-Bouveret, fondation du Docteur et de Madame Peyré.* — MM. P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy, N....

XIV. Cancer et Tuberculose : *Fondation Roy-Vaucouloux, prix Henriette Régnier.* — MM. M. Caullery, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy.

XV. Physiologie : *Prix Montyon, Martin-Damourette, Fanny Emden.* — MM. M. Caullery, P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain.

XVI. Applications de la Science à l'Industrie : *Prix Theurlot, Henri Le Chatelier, prix du Calcul mécanique.* — MM. L. de Broglie, R. Esnault-Pelterie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, G. Ramon, R. Courrier, P. Chevenard, G. Darrieus, H. Parodi, R. Perrin.

XVII. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. L. Blaringhem, Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, E.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, G. Darmois.

XVIII. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville.* — MM. A. de Gramont, L. Binet, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. E.-G. Barrillon, M. Caullery, A. Pérard.

XIX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. A. de Gramont, L. Binet, L. de Broglie, R. Courrier.

XX. *Prix d'Aumale, Berthault, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, fonds des Laboratoires, fondations Girbal-Baral, Richard, fonds des Bourses, fonds d'assistance.* — MM. A. de Gramont, L. Binet, L. de Broglie, R. Courrier, G. Bertrand, N....

XXI. *Prix fondé par l'État* (Grand prix des sciences mathématiques et physiques). — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, E.-G. Barrillon, A. Pérard, J. Cabannes.

XXII. *Prix Bordin* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, E.-G. Barrillon, A. Portevin.

XXIII. *Prix Vaillant* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, E.-G. Barrillon, A. Pérard.

XXIV. *Prix Petit d'Ormoy* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Caullery, A. Chevalier, Ém. Roubaud, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, Chr. Champy, Ph. Guinier.

XXV. *Prix Jean Reynaud* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Delépine, A. Chevalier, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé.

XXVI. *Prix Saintour* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, J. Cabannes.

XXVII. *Prix Henry Wilde*. — MM. G. Bertrand, M. Delépine, A. de Gramont, L. de Broglie, G. Fayet, E.-G. Barrillon, A. Portevin, R. Courrier, J. Cabannes.

XXVIII. *Prix Millet-Ronssin*. — MM. R. Courrier, Ch. Jacob, Ch. Mauguin, A. Chevalier, R. Souèges, E. Roubaud, L. Fage.

XXIX. *Prix Général Muteau* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, P. Dassault.

XXX. *Prix Hélène Helbronner-Fould*. — MM. A. de Gramont, L. Binet, L. de Broglie, R. Courrier, M. de Broglie, C. Gutton, J. Duclaux, A. Pérard, G. Ramon, L. Hackspill, J. Tréfouël, A. Lacassagne, P. Dassault.

XXXI. *Prix Laura Mounier de Saridakis*. — MM. A. de Gramont, L. de Broglie, R. Courrier, J. Cabannes, G. Ribaud, G. Bertrand, P. Lebeau, P. Portier, L. Binet.

XXXII. *Prix Lamb*. — MM. L. de Broglie, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, M. Roy, P. Dassault, F. Perrin.

XXXIII. *Prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945. — MM. M. Caullery, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, A. Mayer, Chr. Champy.

XXXIV. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé*. — MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, A. Mayer, M. Lemoigne, Chr. Champy.

XXXV. *Fondation Jaffé*. — MM. A. de Gramont, L. Binet, L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus ultérieurement.

XXXVI. *Prix du Conseil supérieur de la recherche scientifique et du progrès technique.* — MM. A. de Gramont, L. Binet, L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus ultérieurement.

CORRESPONDANCE.

La **Société mathématique d'Autriche** invite l'Académie à se faire représenter au **IVe Congrès autrichien des Mathématiciens** qui aura lieu à Vienne (Autriche), du 17 au 22 septembre 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Paulette Février. *L'interprétation physique de la Mécanique ondulatoire et des théories quantiques.*

2° *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie. Sciences.* N° 1.

3° Harry A. Lieberman. *Notices scientifiques. An investigation of the geoid in Europe.*

4° United Nations regional cartographic conference for Asia and the Far East, 15-25 February 1955, Mussoorie, India. Vol. I. *Report of the Conference.*

5° P. Lorenza Lombardi. *Brevi cenni sulla propaganda gelsicola e sull'attuale situazione bacologica e serica.* — *La razzia gialla* « TG » *selezionata per ricchezza in seta.*

6° Science Council of Japan. *Japanese Journal of Geophysics.* Vol. 1, nos 1, 2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les transformées de Laplace de certaines distributions.* Note (*) de M. **Jean Lavoine**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Images de Laplace de distributions pseudo-fonctions.

Dans sa *Théorie des Distributions* (t. I, p. 38), M. L. Schwartz a défini des pseudo-fonctions, notées Pf. $f(t)$. La considération de ces distributions particulières permet d'associer une image de Laplace à des fonctions non sommables sur $(0, \infty)$, telles que

$$Y(t)\,t^{-n} \quad (n \text{ entier} > 0) \qquad \text{ou} \qquad Y(t)\frac{1}{\sin t},$$

$Y(t)$ désignant la fonction de Heaviside.

(*) Séance du 16 janvier 1956.

L'image de Pf. $Y(t)f(t)$, dans la transformation de Laplace, est définie par la correspondance

$$\text{Pf. } Y(t)f(t) \sqsupset \quad \langle \text{Pf. } Y(t)f(t), e^{-pt} \rangle = \text{Pf.} \int_0^\infty f(t)\, e^{-pt}\, dt,$$

la dernière expression est la « partie finie » de l'intégrale au sens de M. Hadamard.

Nous avons entrepris de dresser des tables d'images de pseudo-fonctions, que nous publierons prochainement. Voici quelques exemples :

[δ est la mesure de Dirac : $\langle \delta, \varphi(t) \rangle = \varphi(0)$, et γ la constante d'Euler.]

$$\text{Pf. } Y(t)t^{-1} \sqsupset -\log p - \gamma, \qquad \mathrm{R}p > 0,$$

$$\text{Pf. } Y(t)t^{-n-1} \sqsupset -\frac{(-1)^n}{n!} p^n[\log p - \psi(n+1)], \qquad \mathrm{R}p > 0,$$

$$\text{Pf. } Y(t)t^{-\nu-1} \sqsupset \Gamma(-\nu)p^\nu, \quad \mathrm{R}_\nu > 0 \quad (\nu \neq n = 1, 2, 3, \ldots). \qquad \mathrm{R}p > 0,$$

$$\text{Pf. } Y(t-1)\frac{1}{(t^2-1)^{\nu+\frac{1}{2}}} \sqsupset \frac{\Gamma\left(-\nu+\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{p}{2}\right)^\nu \mathrm{K}_\nu(p) \quad \left(\nu \neq n + \frac{1}{2}\right), \qquad \mathrm{R}p > 0,$$

$$\text{Pf. } Y(t)\frac{\operatorname{ch} at}{t} \sqsupset -\frac{1}{2}\log(p^2 - a^2) - \gamma, \qquad \mathrm{R}p > |\mathrm{R}a|,$$

$$\text{Pf. } Y(t)\frac{1}{\operatorname{sh}^2 t} \sqsupset p\left[\psi\left(\frac{p}{2}\right) + \gamma - 1\right] - 1, \qquad \mathrm{R}p > 0,$$

$$\text{Pf. } Y(t)\frac{1}{\sin t} \sqsupset \sum_{j=1}^{\infty}\left[\frac{4j-2}{p^2+(2j-1)^2} - \frac{1}{j}\right]$$
$$= -\frac{1}{2}\left[\psi\left(\frac{ip-1}{2}\right) + \psi\left(\frac{-ip-1}{2}\right)\right] - \gamma - \frac{2}{p^2+1}, \qquad \mathrm{R}p > 0.$$

Fonctions de Bessel (en posant $r = \sqrt{p^2 + a^2}$)

$$\text{Pf. } Y(t)\,\mathrm{J}_{-\nu}(at) \sqsupset \frac{a^{-\nu}(p+r)^\nu}{r}, \quad (\nu \neq \text{entier} > 0) \qquad \mathrm{R}p > |\mathrm{I}a|,$$

$$\text{Pf. } Y(t)\frac{1}{t}\mathrm{J}_0(at) \sqsupset -\operatorname{arg\,sh}\frac{p}{a} - \gamma + \log\frac{2}{a}, \qquad \mathrm{R}p > |\mathrm{I}a|,$$

$$\text{Pf. } Y(t)\frac{1}{t^2}\mathrm{J}_1(at) \sqsupset -\frac{a}{2}\left[\operatorname{arg\,sh}\frac{p}{a} + \frac{p}{p+r} + \left(\gamma - \log\frac{2}{a} - \frac{1}{2}\right)\right], \qquad \ldots,$$

$$\text{Pf. } Y(t)\frac{1}{\sqrt{t}}\mathrm{J}_{-\frac{1}{2}}(at) \sqsupset -\sqrt{\frac{2}{\pi a}}(\log r + \gamma), \qquad \mathrm{R}p > |\mathrm{I}a|,$$

$$\text{Pf. } Y(t)\frac{1}{t}\mathrm{I}_0(at) \sqsupset -\operatorname{arg\,ch}\frac{p}{a} - \gamma + \log\frac{2}{a}, \qquad \mathrm{R}p > |\mathrm{R}a|.$$

Exemple d'application. — Soit à chercher une *fonction* $\varphi(t)$, solution particulière de l'équation différentielle

$$(1) \qquad \frac{1}{n+1}\varphi''(t) - \varphi'(t) = \frac{1}{t^{n+1}} + \frac{1}{t^{n+2}} \qquad \text{pour} \quad t > 0.$$

On cherche une *distribution* Φ à support sur $[0, +\infty]$ solution de

$$(2) \qquad \frac{d^2}{dt^2}\frac{1}{n+1}\Phi - \frac{d}{dt}\Phi = \text{Pf. } Y(t)\, t^{-n-1} + \text{Pf. } Y(t)\, t^{-n-2}.$$

Si $\Phi \sqsupset F(p)$, on déduit, au moyen du Calcul Opérationnel et de la deuxième des correspondances ci-dessus, que

$$F(p) = -\frac{(-1)^{n-1}}{n(n-1)!}p^{n-1}[\log p - \psi(n)] - \frac{(-1)^n}{n\,n!}p^{n-1} + \frac{(-1)^{n+1}}{(n+1)!}\frac{p^n}{p-n-1},$$

d'où

$$\Phi = \frac{1}{n}\text{Pf. } Y(t)\, t^{-n} + \frac{(-1)^{n+1}}{(n+1)!}\frac{d^n}{dt^n}Y(t)\, e^{(n+1)t} - \frac{(-1)^n}{n\,n!}\delta^{(n+1)};$$

on en déduit que la fonction

$$\varphi(t) = \frac{1}{n}\frac{1}{t^n} + \frac{(-1)^{n+1}}{(n+1)!}(n+1)^n e^{(n+1)t}$$

est solution de (1) pour $t > 0$. La solution générale de (1) est

$$\frac{1}{n}\frac{1}{t^n} + A\, e^{(n+1)t} + B \qquad \text{(A et B constantes arbitraires).}$$

Naturellement la méthode des constantes variables serait plus élémentaire! Mais nous avons voulu montrer que des tables de transformées de Laplace de pseudo-fonctions donneraient tout de suite le résultat. D'autre part, ce qui sera plus intéressant, la méthode des images de Laplace donnera les *distributions* solutions de l'équation différentielle, plus simplement qu'une méthode directe.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème taubérien pour la transformation de Laplace.* Note (*) de M. **Tord Ganelius**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Pendant ces dernières années plusieurs auteurs ont étudié la grandeur du reste dans les théorèmes taubériens. Quant à la transformation de Laplace un progrès décisif a été fait par M. Freud (1) qui s'appuie sur la méthode de M. Karamata (2), mais il faut aussi mentionner les résultats de M. Korevaar (3). Nous allons donner un théorème plus général que ceux-ci, la condition taubérienne étant de la forme d'abord considérée par M. Schmidt (4). Notre théorème généralise aussi les résultats obtenus par MM. Avakumović et Vučković (5).

(*) Séance du 30 janvier 1956.

(1) *Acta Math. Acad. Sci. Hung.*, 2, 1951, p. 299; 3, 1952, p. 299; 5, 1955, p. 275.

(2) *Math. Z.*, 32, 1930, p. 519.

(3) *Indagationes Math.*, 16, 1954, p. 36.

(4) *Math. Z.*, 22, 1925, p. 89.

(5) *Srbska Akad. Nauka. Zbornik Radova*, 35, 1953, p. 255.

Le théorème de M. Schmidt (*loc. cit.* p. 151) n'est pas formellement inclus, mais il peut facilement être démontré de la même manière.

THÉORÈME. — *Soient* α, Q, q *et* φ *des fonctions réelles d'une variable réelle non-négative. Nous supposons que la fonction* α *est à variation localement bornée, que* $Q(\omega)/\omega \nearrow \infty$ *si* $\omega \uparrow \infty$ *et que* $\varphi(\omega) = \omega^{\nu} L(\omega)$, *où* L *est une fonction à croissance lente* [Karamata ([6])] *et* ν *est un nombre réel. La fonction* q *est la fonction inverse de* Q.

Alors, si l'on a

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\lambda}{\omega}}\, d\alpha(\lambda) = O\left[\omega\varphi(\omega)\, e^{-2\frac{Q(\omega)}{\omega}}\right], \qquad \omega \uparrow \infty,$$

et la condition taubérienne

$$\sup_{\omega \leqq \Omega \leqq \omega + q(\omega)} \int_{\omega}^{\Omega} d\alpha(\lambda) = O[\varphi(\omega)\, q(\omega)], \qquad \omega \uparrow \infty,$$

on a aussi

$$\int_0^{\omega} (\omega - \lambda)^{p-1}\, d\alpha(\lambda) = O[\varphi(\omega)\, q(\omega)^p], \qquad \omega \uparrow \infty,$$

pour tout entier $p \geqq 1$.

La démonstration se fait de la manière envisagée par M. Karamata mais le théorème d'approximation de Weierstrass est remplacé par un résultat plus précis.

D'abord, il s'agit d'approximer la fonction

$$g(x) = \begin{cases} x^{-1}(1 + \log x)^{p-1} & \text{si} \quad e^{-1} < x \leqq 1, \\ 0 & \text{si} \quad 0 \leqq x \leqq e^{-1}, \end{cases}$$

par des polynomes. On peut démontrer que, pour chaque entier n, il existe un polynome, $P_n(x) = \sum_{r=0}^{n} A_r x^r$, tel que $h_n(x) = P_n(x) - g(x) \geqq 0$ si $0 \leqq x \leqq 1$, $\int_0^1 h_n(x)\, dx < C n^{-p}$, $\operatorname{Var}_{[0,1]} h_n < C n^{-(p-1)}$ et $\sum_{r=0}^{n} |A_r| < C e^{2n}$, le nombre C étant indépendant de n. Si la fermeture de l'intervalle I ne contient pas e^{-1}, on a aussi $\operatorname{Var}_{I} h_n < C(I) n^{-p}$. A l'aide de ces estimations et du lemme suivant on obtient le résultat énoncé.

LEMME. — *Soient* $f \geqq 0$ *et* β *deux fonctions à variation bornée dans un intervalle fermé* I. *Alors*

$$\int_I f\, d\beta \leqq \left\{\inf_I f + \operatorname{Var}_I f\right\} \sup_{J \subseteq I} \int_J d\beta,$$

la borne supérieure étant prise sur tous les sous-intervalles $J \subseteq I$.

([6]) *Mathematica*, Cluj, 4, 1930, p. 38.

Si la fonction Q du théorème possède certaines propriétés de régularité, le théorème est vrai pour tout nombre réel $p \geqq 1$. Le corollaire suivant a des applications intéressantes dans la théorie spectrale des opérateurs différentiels elliptiques [*cf.* Gårding (7)].

Corollaire. — *Soit α une fonction à variation localement bornée, définie pour $0 \leqq \lambda < \infty$, et soient ν, ε, c et p des nombres réels tels que $1 \geqq \varepsilon > 0$, $c > 0$ et $p \geqq 1$. Alors, si l'on a*

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\lambda}{\omega}} d\alpha(\lambda) = O(\exp(-c\omega^3)), \qquad \omega \uparrow \infty,$$

et

$$\sup_{\omega \leqq \Omega \leqq \omega + \omega^{\frac{1}{1+2}}} \int_\omega^\Omega d\alpha(\lambda) \leqq O\left(\omega^{\nu - \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}}\right), \qquad \omega \uparrow \infty,$$

on a aussi

$$\int_0^\omega \left(1 - \frac{\lambda}{\omega}\right)^{p-1} d\alpha(\lambda) = O\left(\omega^{\nu - \frac{p\varepsilon}{1+\varepsilon}}\right), \qquad \omega \uparrow \infty.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les intégrales de Fourier-Stieltjes dans un espace de Banach.* Note (*) de M. **David Albert Edwards**, présentée par M. Georges Darmois.

Soit X un espace complexe de Banach et soit $z(t)$ une fonction, à valeurs dans X, de la variable réelle t. Disons que z est à variation bornée, au sens de Dunford, sur $(-\infty, \infty)$ si l'on peut trouver une constante A, réelle et finie, telle que l'on a

$$\left\| \sum_{r=1}^{n} (z(t_{2r}) - z(t_{2r-1})) \right\| \leqq A$$

pour chaque suite finie $t_1, t_2, \ldots, t_{2n}$ qui satisfait

$$-\infty < t_1 < t_2 < \ldots < t_{2n} < \infty.$$

N. Dunford (1) et I. Gelfand (2) ont démontré que z a cette propriété si, et seulement si, la fonction $x^\star z$, à valeurs complexes, est à variation totale bornée sur $(-\infty, \infty)$ au sens ordinaire pour chaque $x^\star \in X^\star$, ou $X^\star$ est l'espace de Banach dual à X. Dans ce cas l'intégrale forte de Riemann-Stieltjes $\int_a^b \Phi(t)\, dz(t)$ existe lorsque $-\infty < a < b < \infty$ pour chaque fonction Φ, à valeurs complexes,

(7) *Kungl. Fysiografiska Sällskapets i Lund Förhandlingar*, 24, 1954, No. 21.

(*) Séance du 23 janvier 1956.

(1) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 44, 1938, p. 305.

(2) *Mat. Sborn.* (nouv. sér.), 4, 1938, p. 235.

qui est bornée et continue sur $(-\infty, \infty)$. Si, en outre, l'espace X est faiblement complet, j'ai démontré que la limite

$$\operatorname*{lim\ forte}_{\substack{b\to\infty \\ a\to-\infty}} \int_a^b \Phi(t)\, dz(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(t)\, dz(t)$$

existe. On déduit, notamment, que l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{itu}\, dz(u) \tag{1}$$

existe dans ce sens pour chaque nombre réel t. Le but de cette Note est d'énoncer quelques résultats concernant les fonctions $x(t)$ qui admettent une représentation de la forme (1) telle que

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{itu}\, dz(u) \quad \text{pp. en } t. \tag{2}$$

Théorème. — *Soit $x(t)$ une fonction qui prend ses valeurs dans X, un espace de Banach séparable et faiblement complet. Il existe donc une fonction z, à valeurs dans X et à variation bornée (au sens de Dunford) sur $(-\infty, \infty)$, pour laquelle l'équation (2) est satisfaite si, et seulement si, il y a pour chaque $x^* \in X^*$ une fonction $\alpha(u; x^*)$ [à variation totale bornée sur $(-\infty, \infty)$] qui donne*

$$x^* x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{itu}\, \alpha(du; x^*) \quad \text{pp. en } t.$$

De plus, pour une telle fonction x la continuité faible implique la continuité forte.

Ce théorème découle d'une généralisation de la formule de P. Lévy (3) pour l'inversion des intégrales de Fourier-Stieltjes, et la démonstration en sera publiée ailleurs. Il est susceptible d'avoir plusieurs applications, dont nous exposons ici une seule, qui en résulte immédiatement en vertu d'un théorème de Bochner-Phillips (4) et qui constitue, pour le cas d'un espace de Banach faiblement complet, une amélioration d'un autre théorème de Phillips (4).

Corollaire. — *Soit $x(t)$ une fonction faiblement (et dans ce cas donc fortement) mesurable à valeurs dans X, un espace de Banach séparable et faiblement complet. S'il y a une constante M, réelle et finie, telle que, pour chaque suite complexe $\{a_n\}$ et chaque suite réelle $\{t_n\}$ on a, pour $N = 1, 2, \ldots$,*

$$\left\| \sum_{n=1}^{N} a_n x(t_n) \right\| \leq M \operatorname*{borne\ sup}_{-\infty < u < \infty} \left\| \sum_{n=1}^{N} a_n e^{it_n u} \right\|,$$

il existe donc une fonction z, à valeurs dans X et à variation bornée (au sens de Dunford) sur $(-\infty, \infty)$, pour laquelle l'équation (2) est satisfaite.

(3) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 854.

(4) R. S. Phillips, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 69, 1950, p. 312.

De même on généralise les théorèmes classiques de I. J. Schœnberg [5] et H. Cramér [6] pour aboutir au cas d'un espace de Banach faiblement complet et séparable. Dans le cas où X est un espace de Hilbert la notion de variation bornée au sens de Dunford a été liée par D. A. Edwards [7] à celle de variation au sens de M. Fréchet [8], et il est donc possible de résoudre quelques questions intéressantes de M. Loève [9] concernant les processus stochastiques harmonisables. Un exposé détaillé de ce travail paraîtra ailleurs.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur l'unicité du prolongement des solutions des équations aux dérivées partielles elliptiques du second ordre.* Note de M. **Nachman Aronszajn**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Identité à zéro d'une fonction résolvant une inégalité différentielle et possédant en un point un zéro d'ordre infini.

1. Le théorème principal que nous nous proposons de présenter ici est le suivant.

Soit A un opérateur différentiel aux dérivées partielles, linéaire elliptique du second ordre, défini pour des fonctions de n variables $x=(x^1, \ldots, x^n)$ dans un domaine D de l'espace euclidien E^n.

Nous considérons des solutions $u(x)$ de l'inégalité différentielle

$$(1) \qquad |Au(x)| \leq M\left[\sum_k \left|\frac{\partial u(x)}{\partial x^k}\right| + |u(x)|\right] \qquad (x\in D,\ M=\text{const.}).$$

Théorème. — *Si une solution u de l'inégalité* (1) *est de classe* C^2 *dans* D *et a un zéro d'ordre infini en un point* $x_0 \in D$, *la fonction u s'annule identiquement dans* D (¹).

Dans ce théorème l'opérateur A est soumis aux restrictions suivantes : la partie principale de A, $[a^{ij}(x)(\partial^2/\partial x^i\partial x^j)]$ a des coefficients de classe $C^{2,1}$ (seconde dérivée lipschitzienne), tous les autres coefficients de A étant bornés; la matrice $\{a^{ij}\}$ est définie positive.

Le premier à prouver un théorème essentiellement de ce genre a été

(5) *Bull. Amer. Math. Soc.*, **40**, 1934, p. 277.
(6) *Trans. Amer. Math. Soc.*, **46**, 1939, p. 191.
(7) *Math. Scand.*, 3, 1955, p. 90.
(8) *Trans. Amer. Math. Soc.*, **16**, 1915, p. 215.
(9) *Probability Theory*, New York, 1955, p. 474 et suite.

(1) Le théorème est vrai avec des hypothèses bien moins restrictives concernant la régularité de u. Zéro d'ordre infini veut dire que $|u(x)| = O(|x-x_0|^{\alpha})$ pour $|x-x_0| \to 0$, $\alpha = 1, 2, 3, \ldots$.

T. Carleman [2] pour le cas de deux variables indépendantes. Très récemment. M. C. Müller [3] et M. E. Heinz [4] ont prouvé des théorèmes de ce genre pour n variables, l'opérateur A étant le laplacien Δ.

2. Nous prouvons notre théorème à l'aide d'une inégalité qui est analogue à une inégalité utilisée par M. Heinz dans le cas $A = \Delta$. Pour écrire cette inégalité nous considérons D comme une variété différentiable, a^{ij} comme un tenseur contravariant dans D. Nous formons ensuite le tenseur covariant a_{ij} donné par la matrice inverse de $\{a^{ij}\}$ et la métrique correspondante $ds^2 = a_{ij}dx^i dx^j$. Dénotons par $r = r(x)$ la distance géodésique de x_0 à x. Nous choisissons alors une constante $\nu > 0$, formons les tenseurs $\tilde{a}^{ij} = e^{2\nu r^2}a^{ij}$ et $\tilde{a}_{ij} = e^{-2\nu r^2}a_{ij}$ et définissons $d\tilde{s}^2 = \tilde{a}_{ij}dx^i dx^j$ [5].

Nous désignons par $\tilde{r}$ la distance géodésique de x_0 à x dans la métrique $d\tilde{s}^2$, $\tilde{r} = \int_0^r e^{-\rho\nu^2}d\rho$; par $\tilde{a}$ le déterminant de $\{\tilde{a}_{ij}\}$ et par $\tilde{A}$ l'opérateur de Beltrami-Laplace correspondant à $d\tilde{s}^2$. Notre inégalité s'écrit alors,

$$(2)\qquad ch^2\int_{\tilde{S}_h(x_0)} \tilde{r}^{-2\alpha}|\tilde{A}u|^2\sqrt{\tilde{a}}\,dx \geqq \int_{\tilde{S}_h(x_0)} \tilde{r}^{-2\alpha}\left[\tilde{a}^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^i}\frac{\partial \overline{u}}{\partial x^j} + |u|^2\right]\sqrt{\tilde{a}}\,dx.$$

Ici $\tilde{S}_h(x_0)$ est la sphère géodésique $\tilde{r} < h$, pour $h < r_0$; u est une fonction de classe C^2 avec un zéro d'ordre ∞ à x_0 et s'annulant en dehors de $\tilde{S}_h(x_0)$; α est un nombre positif; r_0 et c sont des constantes dépendant seulement du tenseur a^{ij} et de la position de x_0 dans D et non pas de u et de α.

De l'inégalité (2) on déduit aisément notre théorème par une méthode due essentiellement à Carleman et utilisée par M. Heinz. Notre démonstration de l'inégalité (2) dans le cas général est assez longue, mais dans le cas des coefficients a^{ij} constants, elle devient extrêmement simple, bien plus simple que la démonstration correspondante donnée par M. Heinz.

3. Sous les mêmes hypothèses que l'inégalité (2) nous pouvons prouver l'inégalité suivante. Pour chaque ω avec $0 \leqq \omega < 1$,

$$(2')\qquad \frac{ch^{2-2\omega}}{(1-\omega)^2}\int_{\tilde{S}_h(x_0)} \tilde{r}^{-2a}|\tilde{A}u|^2\sqrt{\tilde{a}}\,dx \geqq \int_{\tilde{S}_h(x_0)} \tilde{r}^{-2a}\left[\tilde{r}^{-2\omega}a^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^i}\frac{\partial u}{\partial x^j} + \tilde{r}^{-2\omega-2}|u|^2\right]\sqrt{\tilde{a}}\,dx.$$

Il en résulte notre théorème pour les solutions u de l'inégalité

$$(1')\qquad |Au(x)| \leqq M\left[|x-x_0|^{-\omega}\sum_1^n\left|\frac{\partial u(x)}{\partial x^k}\right| + |x-x_0|^{-\omega-1}|u(x)|\right].$$

---

(2) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 471.

(3) *Comm. on Pure and Applied Math.*, 7, 1954, p. 505-515.

(4) *Göttingen Nachrichten*, 1, 1955, p. 1-12.

(5) La constante ν est choisie suffisamment grande de sorte que la métrique $d\tilde{s}^2$ soit à courbure positive dans le voisinage de x_0. Si la métrique $d\tilde{s}^2$ était déjà à courbure non négative (comme dans le cas du laplacien) on n'aurait pas à effectuer ce changement de métrique.

Il est à remarquer que pour chaque $\omega > 1$, et pour l'opérateur $A = \Delta$, il existe une solution de l'inégalité (1') non identiquement nulle et avec un zéro d'ordre infini à x_0.

4. Notre théorème permet de prouver l'unicité des solutions elliptiques dans le problème de Cauchy pour les équations quasi-linéaires du second ordre les plus générales avec des hypothèses de régularité relativement faibles. Ceci est vrai aussi pour certaines classes de problèmes non linéaires. A titre d'exemple mentionnons l'équation

$$\text{Dét}\left\{\frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^i \partial x^j}\right\} = F\left[x, u(x), \frac{\partial u(x)}{\partial x^1}, \ldots, \frac{\partial u(x)}{\partial x^n}\right].$$

L'ellipticité de la solution u consiste ici essentiellement en ce que $u(x)$ est une fonction convexe ou concave au sens strict partout dans D. On prouve que si deux solutions u et v sont elliptiques et de classe $C^{4,1}$ dans $\overline{D}$, et si elles présentent les mêmes données de Cauchy sur une portion assez régulière (de classe $C^{4,1}$) de la frontière de D, elles sont égales partout dans D. La fonction F est supposée ici lipschitzienne par rapport à tous ses arguments.

TOPOLOGIE. — *Revêtements et multicohérence; application à un problème de Borsuk.* Note (*) de M. **Tudor Ganea**, présentée par M. Jacques Hadamard.

En utilisant la théorie des revêtements au sens de Chevalley, on généralise un théorème de Hurewicz concernant les espaces asphériques. On étend un résultat de Eilenberg en montrant que le degré de multicohérence $r(X)$ de X, supposé paracompact, connexe et localement connexe, est entièrement déterminé par les revêtements de X. On en déduit que $r(S_2^{s_1} 1) = 1$, ce qui résout un problème de Borsuk.

1. Soit $(\tilde{X}, f)$ un revêtement (1) de l'espace connexe et localement connexe X; le groupe des homéomorphismes ξ de $\tilde{X}$ sur $\tilde{X}$ tels que $f \circ \xi = f$ sera désigné par $G(\tilde{X}, f)$. Supposons $(\tilde{X}, f)$ régulier, c'est-à-dire tel que, pour toute paire de points $\tilde{p} \in \tilde{X}$, $\tilde{q} \in \tilde{X}$, avec $f(\tilde{p}) = f(\tilde{q})$, il existe $\xi \in G(\tilde{X}, f)$ satisfaisant à $\xi(\tilde{p}) = \tilde{q}$. Soit φ continue de X dans Y, supposé connexe et localement connexe, et soit $(\tilde{Y}, g)$ un revêtement régulier de Y. Supposons qu'il existe $\tilde{\varphi}$ continue de $\tilde{X}$ dans $\tilde{Y}$, telle que $g \circ \tilde{\varphi} = \varphi \circ f$; à tout $\xi \in G(\tilde{X}, f)$ correspond alors $\eta \in G(\tilde{Y}, g)$ unique tel que $\eta \circ \tilde{\varphi} = \tilde{\varphi} \circ \xi$ et Φ défini par $\eta = \Phi(\xi)$ est un homomorphisme de $G(\tilde{X}, f)$ dans $G(\tilde{Y}, g)$, qu'on appelle induit par φ. Tout autre homomorphisme induit par φ s'obtient en composant Φ avec un automorphisme intérieur de $G(\tilde{Y}, g)$.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

(1) C. Chevalley, *Theory of Lie groups*, 1, 1946, p. 40-61.

L'espace E est un (²) ES(P) si toute application continue dans E d'un fermé A d'un espace paracompact quelconque P admet un prolongement continu sur P.

2. Nous utiliserons la forme suivante d'un théorème démontré par Hurewicz (³) lorsque X est un polyèdre fini et Y un espace asphérique :

THÉORÈME 1. — *Soient* $(\tilde{X}, f)$ *et* $(\tilde{Y}, g)$ *des revêtements réguliers des espaces connexes et localement connexes* X *et* Y. *Si* X *est paracompact et* $\tilde{Y}$ *est un* ES(P), *tout homomorphisme* Φ *de* $G(\tilde{X}, f)$ *dans* $G(\tilde{Y}, g)$ *est induit par une application continue de* X *dans* Y.

Démonstration. — Soit $\mathcal{R}$ un recouvrement localement fini de X, tel que tout $R \in \mathcal{R}$ soit fermé, et possède un voisinage revêtu (evenly covered) (¹) par $(\tilde{X}, f)$. Soit $\mathcal{F}$ l'ensemble des paires $(H, \tilde{\varphi})$ satisfaisant à :

1° H est une réunion d'ensembles de $\mathcal{R}$;

2° $\tilde{\varphi}$ est une application continue de $f^{-1}(H)$ dans $\tilde{Y}$;

3° $\eta \circ \tilde{\varphi} = \tilde{\varphi} \circ \xi$ sur $f^{-1}(H)$ pour tout $\xi \in G(\tilde{X}, f)$ et $\eta = \Phi(\xi)$. Notons que tout H est fermé dans X.

Ordonnons $\mathcal{F}$ en posant $(H, \tilde{\varphi}) \leqq (K, \tilde{\psi})$ si $H \subset K$ et $\tilde{\psi}$ prolonge $\tilde{\varphi}$. Soit $\mathcal{F}_0 = \{(H_\lambda, \tilde{\varphi}_\lambda)\}$ une partie totalement ordonnée de $\mathcal{F}$. L'ensemble $H = \bigcup H_\lambda$ est réunion des R appartenant à une partie $\mathcal{R}_0$ de $\mathcal{R}$; de même, $f^{-1}(H)$ est réunion des $f^{-1}(R)$ avec $R \in \mathcal{R}_0$. Puisque $\mathcal{R}_0$ est aussi localement fini, $\tilde{\varphi}$ définie par $\tilde{\varphi} | f^{-1}(H_\lambda) = \tilde{\varphi}_\lambda$ est continue et satisfait évidemment à (3) sur $f^{-1}(H)$. Il en résulte $(H, \tilde{\varphi}) \in \mathcal{F}$ et $\mathcal{F}$ est inductif.

D'après le théorème de Zorn, $\mathcal{F}$ admet un élément maximal $(M, \tilde{\mu})$. Si $M \neq X$, il existe $R \in \mathcal{R}$ tel que $M \cup R \neq M$. Fixons un voisinage U de R revêtu par $(\tilde{X}, f)$ et appelons presque-composante de $f^{-1}(R)$ tout ensemble $\tilde{U} \cap f^{-1}(R)$, où $\tilde{U}$ est une composante connexe quelconque de $f^{-1}(U)$. Choisissons une presque-composante $\tilde{R}_0$ de $f^{-1}(R)$; $\tilde{R}_0$ est homéomorphe à R donc paracompact et $\tilde{R}_0 \cap f^{-1}(M)$ est fermé dans $\tilde{R}_0$. Puisque $\tilde{Y}$ est un ES(P), la restriction de $\tilde{\mu}$ à $\tilde{R}_0 \cap f^{-1}(M)$ admet un prolongement continu $\tilde{\omega}$ sur $\tilde{R}_0$ (si $\tilde{R}_0 \cap f^{-1}(M)$ est vide, on prendra $\tilde{\omega}$ constante). Pour toute presque-composante $\tilde{R}$ de $f^{-1}(R)$, il existe $\xi \in G(\tilde{X}, f)$ unique tel que $\tilde{R} = \xi(\tilde{R}_0)$; soit $\eta = \Phi(\xi)$ et

$$\tilde{\rho}(\tilde{x}) = \eta \circ \tilde{\omega} \circ \xi^{-1}(\tilde{x})$$

pour tout $\tilde{x} \in \tilde{R}$. Ainsi définie, $\tilde{\rho}$ est continue sur chaque presque-composante de $f^{-1}(R)$, donc sur $f^{-1}(R)$ dont les presque-composantes sont relativement ouvertes; elle y remplit la condition 3°. Si $\tilde{x} \in \tilde{R} \cap f^{-1}(M)$, alors $\xi^{-1}(\tilde{x}) \in \tilde{R}_0$

(²) O. HANNER, *Ark. Mat.*, 2, 1952, p. 317.

(³) *Proc. Akad. Amsterdam*, 39, 1936, p. 217.

et, puisque $\tilde{\mu}$ vérifie la condition 3°,

$$\tilde{\mu}(\tilde{x}) = \tilde{\mu}\circ\xi\circ\xi^{-1}(\tilde{x}) = \eta\circ\tilde{\mu}\circ\xi^{-1}(\tilde{x}) = \eta\circ\tilde{\omega}\circ\xi^{-1}(\tilde{x}) = \tilde{\rho}(\tilde{x}).$$

En posant $H = M \cup R$, $\tilde{\varphi}(\tilde{x}) = \tilde{\mu}(\tilde{x})$ si $\tilde{x} \in f^{-1}(M)$ et $\tilde{\varphi}(\tilde{x}) = \tilde{\rho}(\tilde{x})$ si $\tilde{x} \in f^{-1}(R)$, on obtient une paire $(H, \tilde{\varphi}) \in \mathcal{F}$ strictement supérieure à $(M, \tilde{\mu})$. Il en résulte que $M = X$ si l'on remarque encore que la construction d'une paire $(R, \tilde{\rho})$, avec $R \in \mathcal{R}$ arbitraire et $\tilde{\omega}$ constante, montre que $\mathcal{F}$ n'est pas vide.

L'homomorphisme Φ est donc induit par l'application $\varphi = g\circ\tilde{\mu}\circ f^{-1}$, univoque d'après 3° et continue puisque f est ouverte.

3. On sait ([4]) que le degré de multicohérence $r(X)$ d'un continu localement connexe ou d'un polyèdre infini X est entièrement déterminé par le groupe fondamental, muni d'une certaine topologie, de X. Nous étendons ce résultat :

Théorème 2. — *Si* X *paracompact, connexe et localement connexe, admet un revêtement régulier* $(\tilde{X}, f)$, *tel que* $G(\tilde{X}, f)$ *soit libre à n générateurs, alors* $r(X) \geqq n$.

En effet, soit Y un bouquet de n cercles et $(\tilde{Y}, g)$ son revêtement universel. $\tilde{Y}$ est un ES(P) et $G(\tilde{Y}, g)$ est libre à n générateurs. Le théorème 1 assure l'existence de $\varphi : X \to Y$ continue qui induise un isomorphisme de $G(\tilde{X}, f)$ sur $G(\tilde{Y}, g)$. Soit ρ_j la rétraction de Y sur son $j^{\text{ième}}$ cercle, $1 \leqq j \leqq n$. Un raisonnement de Eilenberg ([4]), traduit en langage de revêtements, montre que les n applications continues $\rho_j\circ\varphi$ de X dans le cercle sont linéairement indépendantes et 2-compatibles; vu un théorème de A. H. Stone ([5]), on en conclut que $r(X) \geqq n$.

Théorème 3. — *Si* $r(X) \geqq n$, *l'espace normal, connexe et localement connexe* X *admet un revêtement régulier* $(\tilde{X}, f)$ *tel que* $G(\tilde{X}, f)$ *soit libre à n générateurs.*

Une démonstration antérieure ([6]) établit cet énoncé pour le degré de multicohérence « ouvert » $r_0(X)$ de tout espace connexe et localement connexe; il suffit donc de remarquer ici que, si X est normal, son degré de multicohérence « fermé » $r(X)$ est $\leqq r_0(X)$.

4. L'espace $S_2^{S_1}$ des applications continues du cercle S_1 dans la sphère S_2, muni de la topologie de la convergence uniforme, est connexe et localement contractile; il admet donc un revêtement universel $(\tilde{X}, f)$ tel que $G(\tilde{X}, f)$ soit isomorphe à $\pi_1(S_2^{S_1})$, donc à Z en vertu d'un résultat de M. Abe ([7]). $S_2^{S_1}$ est métrisable donc paracompact; vu les théorèmes 2 et 3, on en conclut que $r(S_2^{S_1}) = 1$, ce qui répond à un problème posé par Borsuk ([8]).

([4]) S. Eilenberg, *Fund. Math.*, **29**, 1937, p. 110-111.

([5]) *Canad. J. Math.*, **2**, 1950, p. 472.

([6]) T. Ganea, *Math. Nachrichten*, **7**, 1952, p. 324.

([7]) *Jap. J. Math.*, **16**, 1940, p. 172.

([8]) *Fund. Math.*, **39**, 1952, p. 37.

A titre d'exemple, considérons encore la composante inessentielle X_n^m de $S_n^{S_m}$, $m \geqq 1$, $n \geqq 1$. Pour $n \geqq 2$, $r(X_n^m) \leqq 1$, et $r(X_n^m) = 1$ si et seulement si $\pi_{m+1}(S_n)$ admet un homomorphisme sur Z; pour tout $m \geqq 1$, $r(X_1^m) = 0$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Incompatibilité de la convergence presque certaine et de l'écart.* Note de M. **Daniel Dugué**, présentée par M. Georges Darmois.

Cette Note utilise une communication récente de M. Thomasian et établit l'impossibilité d'un écart dans un espace où convergence en probabilité et convergence presque certaine sont distinctes.

Rappelons que M. Fréchet a établi l'incompatibilité, dans le cas général, d'une distance avec la topologie presque certaine. M. Thomasian a récemment énoncé [1] deux théorèmes qui donnent des axiomes permettant d'établir quand la norme et la distance sont possibles. Le premier de ces deux importants résultats permet même d'aller légèrement plus loin et d'établir qu'en général la topologie presque certaine est incompatible avec un écart selon la terminologie de M. Fréchet (une semi-distance selon d'autres auteurs). La démonstration n'exige même pas tous les axiomes de la définition usuelle de l'écart. Nous allons montrer que si dans un espace aléatoire il existe des suites convergeant en probabilité vers un élément X, sans converger presque certainement (cette idée fondamentale est incluse dans la Note de M. Thomasian) il est impossible de définir une fonction certaine des deux éléments aléatoires X et X_n, $\varphi(X, X_n) \geqq 0$ (avec $\varphi(X, X_n) = 0$ si et seulement si $X = X_n$), telle que $\lim \varphi(X, X_n) = 0$, si et seulement si X_n converge presque certainement vers X. (Ni l'inégalité triangulaire, *ni la symétrie* $\varphi(X, X_n) = \varphi(X_n, X)$ ne sont nécessaires à la démonstration.)

En effet, en supposant la chose possible considérons une suite $X_{\{n\}}$ convergeant en probabilité vers X sans converger presque certainement. $\varphi(X, X_n)$ ne converge pas vers zéro. On peut donc extraire de $\{n\}$ une suite partielle $\{n\}_k$ telle que $\varphi(X, X_{\{n\}_k})$ reste supérieur à $\alpha > 0$. $X_{\{n\}_k}$ converge encore en probabilité vers X et par suite en vertu du théorème de Slutsky on pourra extraire de $\{n\}_k$ une seconde suite partielle $\{\{n\}_k\}_l$ telle que $X_{\{\{n\}_k\}_l}$ converge presque certainement vers X. Or $\varphi(X, X_{\{\{n\}_k\}_l})$ reste supérieur à α, ce qui est incompatible avec l'hypothèse. La contradiction est donc établie et en général un espace de variables aléatoires n'est pas semi-distanciable dans la topologie presque certaine. *Dès qu'une correspondance quelconque respectant simplement les voisinages permet d'appliquer de l'aléatoire sur du certain, on ne peut plus distinguer la convergence en probabilité de la convergence presque certaine.*

---

[1] *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 444.

C'est certainement le jour de rappeler que cette dernière notion fondamentale est due aux travaux de M. Émile Borel qui l'avait tirée de ses résultats sur la mesure B et l'avait exposée en 1909 aux *Rendiconti du Circolo Matematico di Palermo*. M. Fréchet a écrit dans son Ouvrage sur les éléments aléatoires que c'était là l'acquisition la plus importante en Calcul des Probabilités depuis Laplace.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Risque d'erreur dans un test d'hypothèse appliqué à un paramètre aléatoire, moyenne de k paramètres indépendants lorsque la taille de l'échantillon varie avec k.* Note de M[lle] **Anne-Marie Gervaise**, présentée par M. Georges Darmois.

Dans le contrôle de fabrication, si le pourcentage p des défectueux contenus dans un lot de taille N est une variable aléatoire dont la loi de probabilité est $P_N(p_0) = \Pr[p \leqq p_0]$, un procédé de contrôle consiste à accepter les lots ayant 0 défectueux dans un prélèvement de taille n et rejeter les autres; la courbe d'efficacité est $L_N(p) = (C^n_{N-N_p}/C^N_n) \simeq (1-p)^n$, fonction décroissante de n; pour augmenter le risque du producteur il suffit donc d'augmenter n. Supposons que les lots présentés au contrôle aient des pourcentages de défectueux p_i, indépendamment distribués avec une moyenne $\bar{p}$ et un écart-type σ; groupons les lots k par k et prélevons sur ceux ainsi formés des échantillons de taille kn. Le pourcentage p des défectueux dans les nouveaux lots, moyenne de k variables aléatoires indépendantes est asymptotiquement normalement distribué avec pour moyenne $\bar{p}$ et écart-type $\sigma/\sqrt{k}$. Après contrôle la distribution de p est donc :

$$dP_{kN}(p/C_k) = \frac{\left[(1-p)^n e^{-\frac{(p-\bar{p})^2}{2\sigma^2}}\right]^k dp}{\int_0^1 \left[(1-p)^n e^{-\frac{(p-\bar{p})^2}{2\sigma^2}}\right]^k dp} = \frac{f_k(p)\,dp}{\int_0^1 f_k(p)\,dp}$$

Posons

$$g(p) = \frac{f_{k+1}(p)}{f_k(p)} = (1-p)^n e^{-\frac{(p-\bar{p})^2}{2\sigma^2}}.$$

$g(p)$ est une fonction continue pour $0 \leqq p \leqq 1$, passant par un maximum à

$$p' = \frac{1+\bar{p}-\sqrt{(1-\bar{p})^2+4n\sigma^2}}{2}$$

lorsque $\bar{p} - n\sigma^2 > 0$ et monotone, décroissante de $p = p' = 0$ à $p = 1$ lorsque $\bar{p} - n\sigma^2 < 0$.

Soit

$$u_k(p) = \frac{f_k(p)}{\int_0^1 f_k(p)\,dp} = \frac{g^k(p)}{\int_0^1 g^k(p)\,dp}$$

Comme $g(p)$ est continue, il existe dans $(0,1)$, ξ_k tel que

$$g^k(\xi_k) = \int^1 g^k(p)\,dp$$

et

$$u_k(p) = \left[\frac{g(p)}{g(\xi_k)}\right]^k \qquad \text{avec} \qquad \int_0^1 u_k(p)\,dp = 1.$$

Nous allons montrer que pour

$$p \neq p', \lim_{k \to \infty} u_k(p) = 0$$
$$p = p', \lim_{k \to \infty} u_k(p) = \infty$$

En vertu de l'inégalité,

$$\left[\int_0^1 g^{k+1}(p)\,dp\right]^{\frac{1}{k+1}} > \left[\int_0^1 g^k(p)\,dp\right]^{\frac{1}{k}}$$

la suite $g(\xi_k)$ est non décroissante, bornée par $g(p')$ et converge vers $A \leqq g(p')$.

Or, $A = g(p')$; en effet, si $A < g(p')$, il existe α_0 et α_1 tels que $g(\alpha_0) = g(\alpha_1) = A$; pour $\alpha_0 < p < \alpha_1$, $g(p) > g(\xi_k)$ et $\lim\limits_{k=\infty} u_k(p) = \infty$, donc $u_k(p)$, fonction continue de p tend vers l'infini une infinité de fois dans (α_0, α_1) ce qui est impossible puisque $\int_{\alpha_0}^{\alpha_1} u_k(p)\,dp < 1$.

Si $A = g(p')$, pour p donné différent de p', on peut trouver k_0 tel que $k > k_0$ entraîne $0 < g(p') - g(\xi_k) < \varepsilon$ et $g(p) < g(\xi_k)$; $u_k(p)$ tend vers zéro lorsque $k \to \infty$ pour $p = p'$, $u_k(p') = [g(p')/g(\xi_k)]^k \geqq 1$ tend vers 1 si $u_k(p')$ tend vers une limite finie; ce qui est impossible puisque

$$\int_0^1 u_k(p)\,dp = 1, \qquad \text{donc} \quad \lim_{k \to \infty} g(\xi_k) = g(p')$$

et la masse de la distribution $u_k(p)$ se localise à $p = p'$.

Conclusion. — Si $p' = 0$, le procédé répond à ce que l'on en attendait, si $p' \neq 0$, il devient rapidement inutile. Lorsque le paramètre sur lequel est faite l'hypothèse à tester est aléatoire, les risques d'erreur de première et deuxième espèce demandent à être interprétés avec beaucoup de précautions.

AÉRODYNAMIQUE. — *Écoulement supersonique autour d'un corps élancé.*

Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

La précision du calcul de l'écoulement autour d'un aéronef supersonique est accrue si l'étude porte sur l'évolution de coupes par des cônes de Mach plutôt que sur la variation de coupes planes transversales.

(*) Séance du 19 décembre 1955.

1. La pointe avant du corps élancé est prise pour origine O. L'axe Ox est une direction intérieure au corps. Le système $Oxyz$ est trirectangulaire et Oxz contient la vitesse à l'infini.

Il est connu que, si la vitesse à l'infini V_0 est inclinée sur Ox d'un angle i_0 faible, la perturbation du champ des vitesses dérive approximativement d'un potentiel φ satisfaisant à l'équation

$$\beta^2 \varphi_{xx} = \varphi_{yy} + \varphi_{zz}, \tag{1}$$

où $\beta^2 = M^2 - 1$ avec M, nombre de Mach à l'infini.

Les effets de variations d'incidence au-delà de ce que permet l'arbitraire relatif du choix de Ox, ont été traités dans une Note antérieure (1) et i_0 sera supposé nul pour simplifier.

2. Plutôt que de faciliter l'intégration de l'équation (1) en négligeant le premier membre, il est préférable de remarquer que les cônes de Mach jouent un rôle essentiel dans le problème pour procéder à une transformation préalable introduisant des coordonnée curvilignes σ et θ sur de tels cônes :

$$\begin{gathered} y = e^{\sigma}\cos\theta, \qquad z = e^{\sigma}\sin\theta, \qquad x = s + \beta e^{\sigma}; \\ \varphi_{\sigma\sigma} + \varphi_{\theta\theta} = \beta e^{\sigma}(2\varphi_{s\sigma} + \varphi_s). \end{gathered} \tag{2}$$

3. Au moins au voisinage du corps, chacun des facteurs du second membre de 2 est petit mais il est souhaitable, notamment pour les applications aux aéronefs munis de voilures et d'empennages, de tenir compte simultanément des remarques suivantes :

— si les sections du corps par les cônes de Mach centrés sur Ox évoluent lentement, $\varphi_{s\sigma}$ et φ_s sont négligeables auprès de $\varphi_{\sigma\sigma}$ et $\varphi_{\theta\theta}$;

— si le nombre de Mach ne diffère pas exagérément de 1, β est faible;

— au voisinage du corps effilé, e^{σ} est petit.

Cette dernière circonstance interdit à l'équation simplifiée :

$$\varphi_{\sigma\sigma} + \varphi_{\theta\theta} \sim 0 \tag{3}$$

d'être valable loin du corps, mais, d'une manière générale, toutes les équations simplifiées introduisent des erreurs dont les effets se cumulent à distance. D'autre part, la solution de (3) n'est définie qu'à une fonction arbitraire $f(s)$ près qui peut être choisie pour limiter les erreurs.

4. L'équation (3) exprime que φ est approximativement le potentiel de l'écoulement d'un fluide incompressible dans le plan σ, θ, image du cône de Mach. Il est donc la partie réelle d'une fonction analytique de $\sigma + i\theta$ ou encore d'une autre variable complexe, constituant un paramètre, et dont $\sigma + i\theta$ est elle même une fonction.

Il est commode de choisir pour paramètre ω tel que

$$y + iz = e^{\sigma + i\theta} = \eta(s, \omega) \tag{4}$$

(1) R. LEGENDRE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1863.

définisse la transformation conforme faisant correspondre régulièrement l'extérieur de l'image dans σ, 0 de la section du corps, à l'intérieur du cercle de rayon 1 dans le plan de $e^{i\omega}$. L'équation (4) est alors, pour les valeurs réelles ω_0 de ω, une définition paramétrique du corps.

5. La fonction analytique Φ dont le potentiel est la partie réelle, peut être définie par une répartition de sources sur le cercle $e^{i\omega_0}$ du plan $e^{i\omega}$:

$$\Phi = \frac{V_0}{2\pi}\int_0^{2\pi} \alpha(s, \omega_0) \ln\left[\sin\frac{\omega - \omega_0}{2}\right] d\omega_0 + f(s). \tag{5}$$

Il a été introduit en outre un puits à l'origine capable d'absorber la moitié du débit des sources réparties pour généraliser plus rapidement l'analyse faite par G. N. Ward [2].

6. La distribution $\alpha(s, \omega_0)$ doit être choisie telle que l'élément de parcours $dx = u\,dt$, $dy = v\,dt$, $dz = w\,dt$, soit tangent à l'obstacle.

Un calcul simple, mais assez long, qui comporte : la différentiation de l'équation (4) définissant l'obstacle pour ω réel, la discussion d'ordres de grandeur qui autorise la confusion de u avec V_0 et la négligence de $\beta\Phi_s$ auprès de Φ_ω, l'élimination de $d\omega$ entre l'expression différentielle complexe et sa conjuguée, le calcul de Φ_ω sur l'obstacle, aboutit à :

$$\alpha(s, \omega_0) = [i\eta_s\overline{\eta}_{\overline{\omega}} - i\overline{\eta}_s\eta_\omega], \tag{6}$$

d'où résulte que $\alpha(s, \omega)\,ds\,d\omega$ est, sur un plan transversal, l'élément d'aire compris entre les projections sur ce plan des sections coniques du corps aux abscisses s et $s + ds$ d'une part, et entre les projections de lignes ω et $\omega + d\omega$ d'autre part. Dans cette forme nouvelle et précisée de « loi des aires », l'aire significative peut différer assez notablement de celle d'une section transversale pour un avion dont les ailes en flèche s'approchent sensiblement du cône de Mach de la pointe avant.

7. La fonction $f(s)$ doit être établie par une adaptation de la longue discussion de Ward qui comporte le retour à l'équation simplifiée initiale sous la forme 1 ou 2. Elle peut être négligée pour le calcul des pressions locales qui résultent immédiatement de la donnée du potentiel. Par contre, pour le calcul de la résistance, qui est une différence des résultantes des pressions sur les parties amont et aval du corps, il est indispensable de tenir compte de $f(s)$.

Un calcul, qui méritera critique, a indiqué que la fonction $f(s)$ et la formule de résistance de Th. von Karman [3] conservaient la même forme qu'aux vitesses transsoniques mais après la modification des aires significatives indiquée au paragraphe 6.

---

[2] *Mech. and App. Math.*, mars 1949.

[3] Convegno Volta, 1935.

HYDRAULIQUE. — *Enregistreur optique de niveau liquide.* Note (*) de M. **Jean Sahores**, transmise par M. Léopold Escande.

Parmi les dispositifs enregistreurs de niveau liquide, les systèmes comportant une transmission mécanique (du type à flotteur par exemple) présentent, en plus des frottements inévitables, une inertie qui les rend inaptes à l'étude de certains phénomènes (oscillations rapides, etc.). Les dispositifs électriques ([1]) bien que d'une précision très supérieure, sont sensibles aux variations de température et de salinité de l'eau et, même avec l'emploi de sondes de référence, ils exigent parfois de fréquents réglages.

L'appareil que nous proposons est fidèle et indéréglable. Il est surtout extrêmement simple puisque le système optique est uniquement constitué par le tube de niveau lui-même.

Principe. — Le tube de niveau, en verre, est recouvert extérieurement d'une couche de peinture; deux fentes étroites parallèles à l'axe sont ménagées dans la couche opaque, en A_1A_2 et $A'_1A'_2$. Le tube, vertical, est éclairé en lumière parallèle horizontale. L'angle SA_1O du faisceau incident avec le diamètre correspondant au point A_1 (*fig.* 1) est compris entre 135 et 155°.

a. Au-dessus du niveau du liquide, le rayon incident correspondant au point A_1 suit le trajet $A_1\alpha_1\alpha''_1A''_1$. La paroi de verre joue le rôle d'une lentille cylindrique divergente, dont la distance focale augmente avec le rapport R_1/R_2 (infinie pour $R_1/R_2 = 1$). En particulier, quand $R_1/R_2 \neq 1$ (tube à mince paroi) la distance focale est très grande et la paroi se comporte pratiquement comme une lame à faces parallèles. Le faisceau obtenu (hachuré verticalement) est absorbé par la peinture extérieure.

b. Au-dessous du niveau du liquide, le même rayon incident correspondant au point A_1 suit le trajet $A_1\alpha_1\alpha'_1A'_1$; la paroi du tube joue toujours le même rôle mais le cylindre d'eau se comporte comme une lentille cylindrique convergente. L'ensemble du tube constitue un système optique convergent et, dans ces conditions, le faisceau (hachuré à 45°) focalise en I; la ligne focale, reçue sur un écran, est une droite fine, parallèle à l'axe du tube, limitée à son extrémité supérieure par l'horizontale de la surface libre.

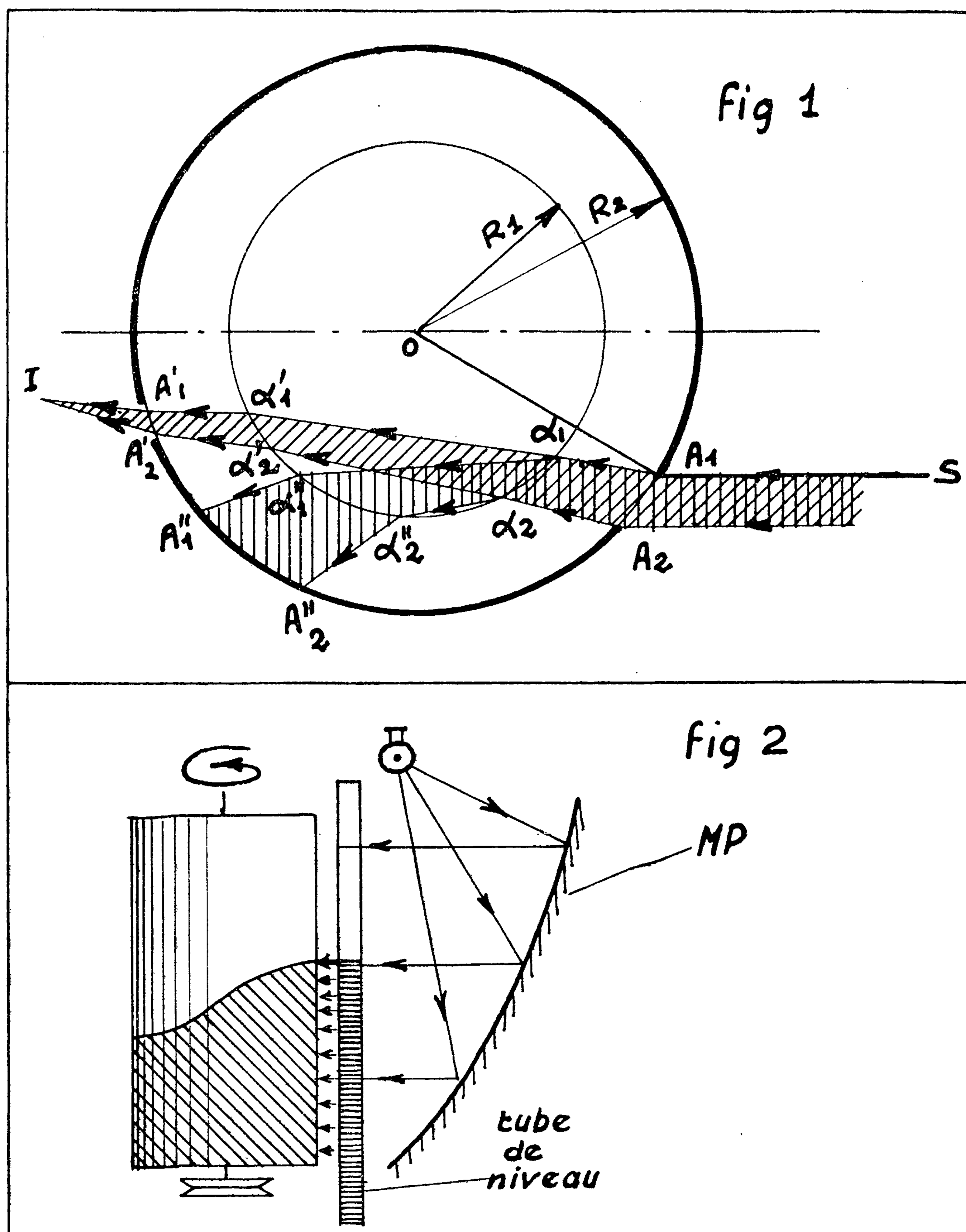
Un cylindre enregistreur à axe vertical déroule à vitesse constante une pellicule photographique en I. Après développement, on obtient une plage inférieure impressionnée et une plage supérieure vierge. Entre les deux, une zone de transition très étroite (de l'ordre de 0,3 à 0,4 mm de largeur pour un tube de 8 mm de diamètre intérieur) correspond à l'existence du ménisque :

(*) Séance du 30 janvier 1956.

([1]) J. Lagasse et J. Nougaro, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 56.

il convient de retenir, pour la ligne de séparation, la limite inférieure, d'ailleurs très nette, de cette zone de transition.

Le faisceau lumineux horizontal, dont la hauteur doit être au moins égale



au domaine des dénivellations à enregistrer, a été réalisé en plaçant une lampe à filament rectiligne horizontal en un foyer secondaire du miroir cylindrique parabolique MP (*fig.* 2), à génératrices horizontales, disposé de façon que les rayons réfléchis soient horizontaux.

Ce miroir est constitué d'une façon très simple par une bande d'acier chromé de 20 mm de large, plaquée sur un gabarit parabolique en bois ou en matière plastique.

Une précision de mesure supérieure à 0,2 mm peut être facilement obtenue par cette méthode.

HYDRAULIQUE. — *Critère de changement d'écoulement au-dessus d'un seuil circulaire muni d'une fente aspiratrice.* Note (*) de M. **Fabien Sananes**, transmise par M. Léopold Escande.

Mise en évidence d'un phénomène d'hystérésis dans l'écoulement au-dessus d'un seuil muni d'une fente aspiratrice. Détermination d'un critère de changement d'écoulement à partir d'une théorie décrite dans une Note précédente avec vérification expérimentale.

Dans une Note précédente ([1]) nous avions défini l'écoulement obtenu sur un seuil circulaire muni d'une fente aspiratrice tant que l'aspiration était assez forte. Nous allons préciser les conditions d'obtention d'un tel écoulement.

Le seuil étudié est formé d'un demi-cylindre de diamètre 2 R raccordé à deux parements verticaux. L'arête aval de la fente pratiquée sur ce seuil coïncide avec le raccord du demi-cylindre et du parement vertical aval. La largeur de cette fente a été fixée au minimum, compatible avec les pertes de charge de l'aspiration résultant du montage expérimental et correspond à un angle au sommet de 24°. La fente communique avec un collecteur relié à un tuyau par lequel s'effectue l'aspiration (*fig.* 1).

Celle-ci peut être obtenue par la gravité, si la dénivellation existant entre la fente et le débouché aval du tuyau, permet de créer une dépression suffisante sur le seuil. En prenant soin de maintenir noyée l'extrémité aval du tuyau, on peut obtenir dans le cas d'une veine initialement aérée, un amorçage automatique, la lame déversante entraînant peu à peu la totalité de l'air emprisonné. L'aspiration par pompe n'a été utilisée que pour atteindre des dépressions supérieures à celles que les dénivellations disponibles au Laboratoire permettaient d'obtenir.

L'extrémité du tuyau comporte une vanne qui permet le réglage du débit d'aspiration et par suite de la dépression existant au droit de la fente.

Partant d'une lame adhérente (veine épousant parfaitement la forme du seuil), nous fermons progressivement la vanne et nous déterminons ainsi pour un débit total donné Q_t un débit d'aspiration q_1 au-dessous duquel la lame décolle du seuil et donne naissance à une veine noyée en dessous (*fig.* 2).

(*) Séance du 30 janvier 1956.

([1]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1262.

Inversement, en partant de l'écoulement noyé en dessous et en opérant par débits croissants, on obtient la lame adhérente pour un débit q_2 supérieur à q_1.

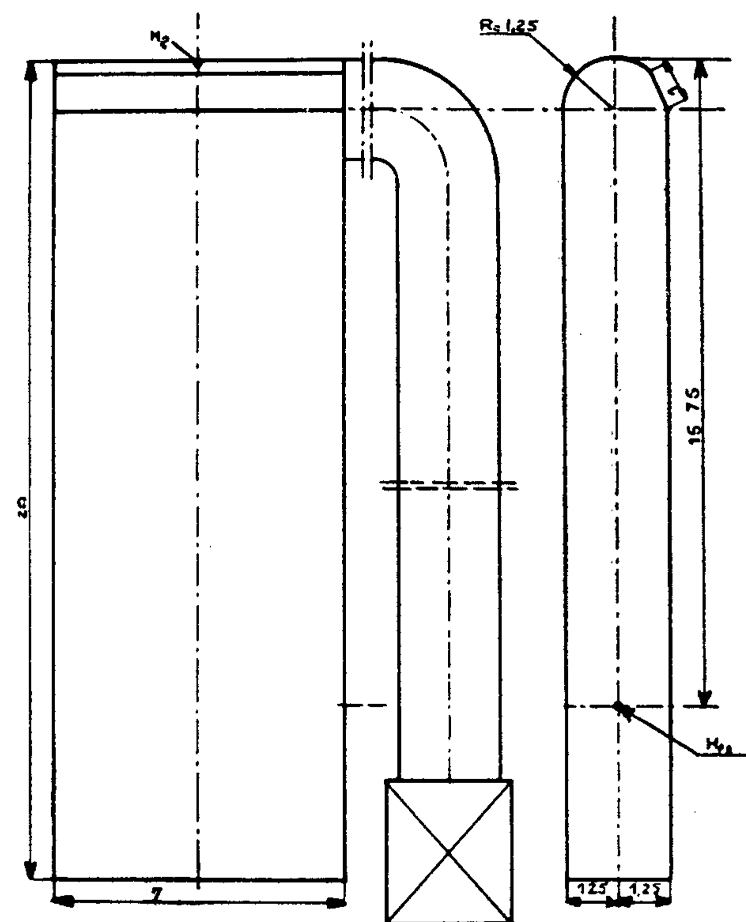


Figure 1

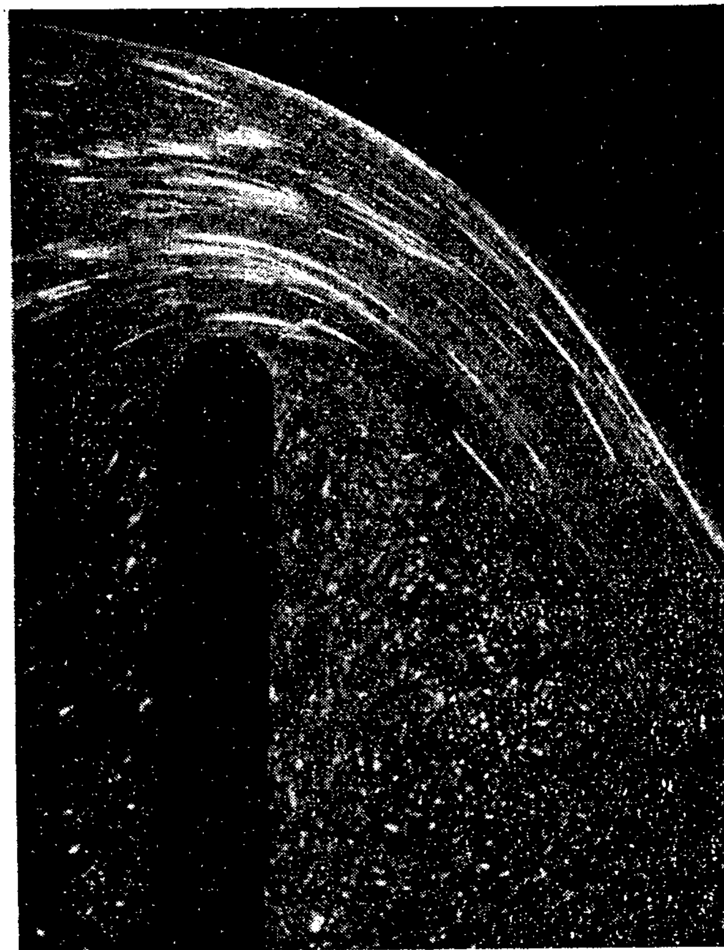


Figure 2

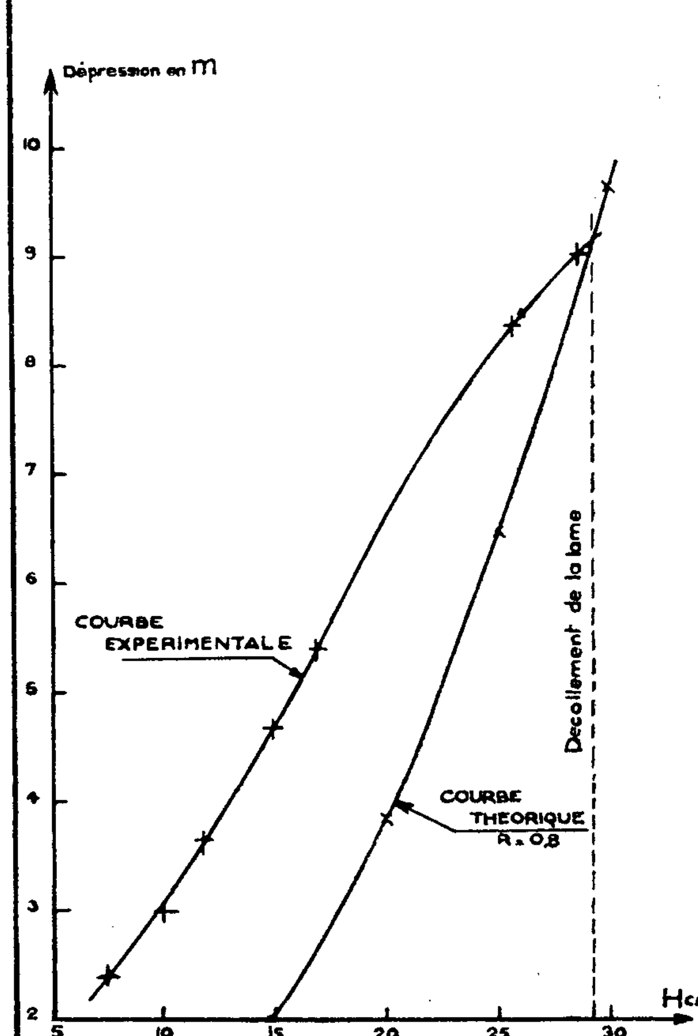


Figure 3

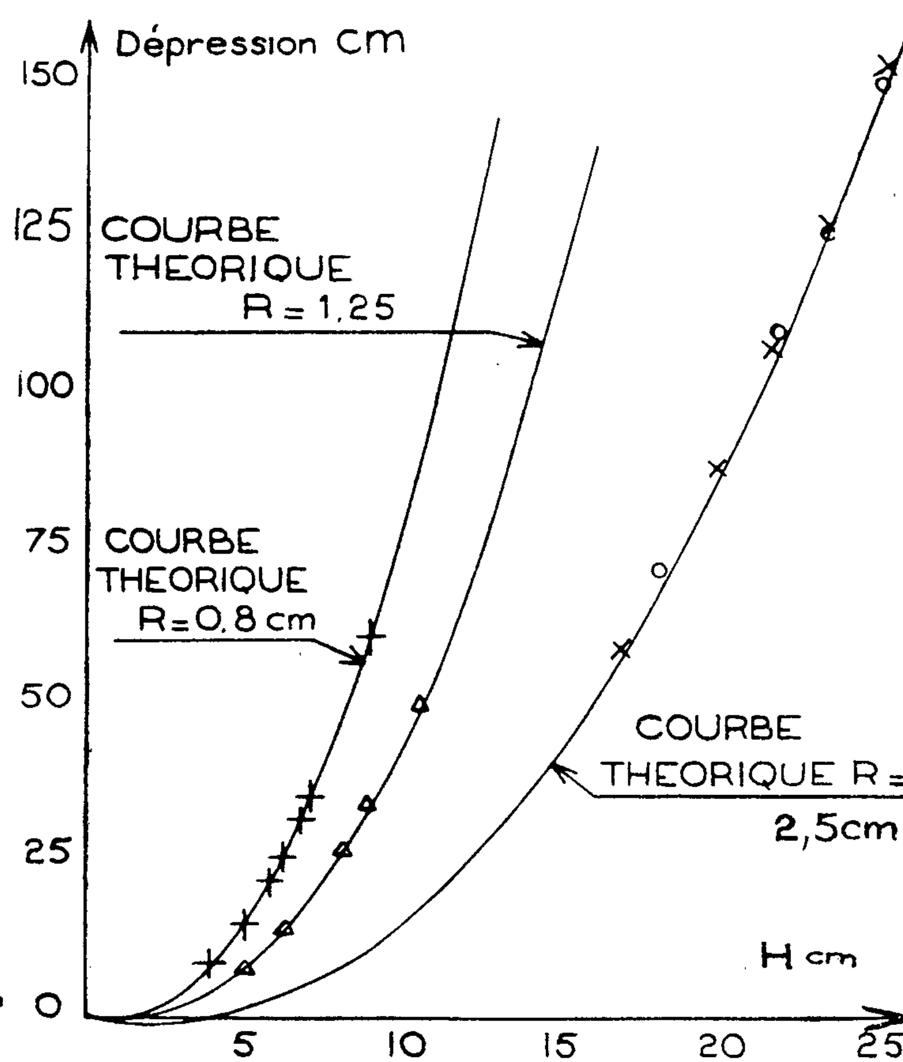


Figure 4

Ce phénomène d'hystérésis donne un nouvel exemple de solutions multiples en hydraulique et nous a permis de mettre en évidence un phénomène alternatif. A un débit total donné correspond une position de la vanne pour laquelle le débit d'aspiration étant d'abord très légèrement supérieur à q_2 la lame vient adhérer au seuil, ce qui provoque une diminution de la pression sur celui-ci et par suite du débit d'aspiration, ce dernier devenant inférieur à q_1 la lame décolle, la pression remonte et le cycle se referme.

Il est bien évident que le paramètre commandant l'écoulement est la dépression existant sur le seuil du fait de l'action conjuguée du débit aspiré et des conditions d'écoulement de celui-ci à l'aval de la fente; c'est pourquoi dans la suite nous rattacherons les phénomènes observés à la valeur de la dépression H_p en hauteur d'eau au point le plus haut du seuil.

Dans notre première Note nous avions déterminé théoriquement la valeur de la pression causée sur le seuil par l'écoulement à lame adhérente.

Nous avions obtenu la formule

$$\frac{P}{\varpi} = H - (H - h_c)\left[\frac{R + nhc}{R}\right]^{\frac{2}{n}},$$

dans laquelle P/ϖ exprime la pression en hauteur d'eau; H représente la charge totale sur le seuil; h_c est la hauteur d'eau au-dessus du sommet du seuil; R est le rayon du seuil

Nos hypothèses $h_c = 0,7$ H et $n = 1,6$ nous permettent de transformer la formule

$$\frac{P}{\varpi} = -Hp = H\left[1 - 0,3\left(1 + \frac{1,12\,H}{R}\right)^{1,25}\right].$$

Expérimentalement, nous avons mesuré la pression existant sur le seuil (en poussant la dépression jusqu'aux environs de la cavitation au moyen d'une pompe). Le décollement de la lame déversante intervient pour une charge correspondante au point où la courbe expérimentale $H_p = f(H)$ coupe la courbe théorique (*fig.* 3).

Nous avons ensuite entrepris des relevés systématiques de pressions au moment du décollement pour différentes charges et en donnant au rayon du seuil successivement les valeurs

$$R = 0,8 \text{ cm}, \qquad R = 1,25 \text{ cm}, \qquad R = 2,5 \text{ cm}.$$

Les points obtenus se groupent sur les courbes théoriques correspondantes (*fig.* 4).

Le changement d'écoulement est donc obtenu lorsque la dépression créée sur le seuil grâce à l'aspiration, atteint la valeur que nous avons calculée dans l'hypothèse d'une lame adhérente : notre méthode de calcul se trouve donc justifiée par la concordance ainsi obtenue.

RELATIVITÉ. — *Sur les équations approchées de la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger.* Note de M. **Pham Tan Hoang**, présentée par M. Louis de Broglie.

Équations approchées du champ écrites avec $b^{\mu\nu} = \sqrt{h/g}\, h^{\mu\nu}$ et $q^{\mu\nu} = \sqrt{h/g}\, f^{\mu\nu}$. Expression du tenseur d'impulsion-énergie.

Les équations rigoureuses de la théorie unitaire du champ d'Einstein-Schrödinger (avec un terme cosmologique λ) peuvent toujours se mettre sous la forme suivante :

$$(1)\quad \partial_\rho g^{\mu\nu} + L^{\mu}_{\lambda\rho} g^{\lambda\nu} + L^{\nu}_{\rho\lambda} g^{\mu\lambda} = 0,$$

$$(2)\quad \partial_\rho \left(\sqrt{-g}\, f^{\mu\rho}\right) = 0,$$

$$(3)\quad R_{\mu\nu} = W_{\mu\nu} - \frac{2}{3}(\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) = G_{\mu\nu} + \nabla_\rho\left(w^{\rho}_{\mu\nu} + \underset{\vee}{L}{}^{\rho}_{\mu\nu}\right) - \frac{1}{2}\nabla_\mu \nabla_\nu \operatorname{Log}|g|$$
$$+ \left(w^{\rho}_{\mu\nu} + \underset{\vee}{L}{}^{\rho}_{\mu\nu}\right) w^{\lambda}_{\rho\lambda} - \left(w^{\rho}_{\mu\lambda} + \underset{\vee}{L}{}^{\rho}_{\mu\lambda}\right)\left(w^{\lambda}_{\rho\nu} + \underset{\vee}{L}{}^{\lambda}_{\rho\nu}\right) - \frac{2}{3}(\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) = \lambda(\gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu}),$$

en posant

$$g_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu}, \qquad g^{\mu\nu} = h^{\mu\nu} + f^{\mu\nu},$$
$$L^{\rho}_{\mu\nu} = \left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\} + w^{\rho}_{\mu\nu} + \underset{\vee}{L}{}^{\rho}_{\mu\nu},$$

le tenseur de Ricci $G_{\mu\nu}$, la dérivée covariante ∇_ρ et les symboles de Christoffel $\left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\}$ sont relatifs au tenseur symétrique à deux indices que l'on choisit comme métrique ; $R_{\mu\nu}$ et $W_{\mu\nu}$ sont les tenseurs de Ricci de la connexion initiale $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ et de la connexion à vecteur de torsion nul $L^{\rho}_{\mu\nu} = \Gamma^{\rho}_{\mu\nu} + (2/3)\,\delta^{\rho}_{\mu}\Gamma_\nu$.

L'étude des variétés caractéristiques des équations du champ par A. Lichnerowicz conduit à représenter le champ gravitationnel par un tenseur proportionnel à $h^{\mu\nu}$. Différentes considérations montrent que le coefficient invariant de proportionnalité est $\sqrt{h/g}$ (1). Nous cherchons donc les équations approchées de la théorie en fonction des champs symétrique $b^{\mu\nu}$ et antisymétrique $q^{\mu\nu}$ définis par les relations

$$(4)\qquad b^{\mu\nu} = \sqrt{\frac{h}{g}}\, h^{\mu\nu}, \qquad q^{\mu\nu} = \sqrt{\frac{h}{g}}\, f^{\mu\nu}.$$

La méthode est celle que Mme M. A. Tonnelat (2) a employée pour obtenir les équations approchées du champ avec les $\gamma_{\mu\nu}$ et $\varphi_{\mu\nu}$. En supposant que $q^{\mu\nu}$ admet le développement

$$q^{\mu\nu} = \varepsilon \underset{1}{q}{}^{\mu\nu} + \varepsilon^2 \underset{2}{q}{}^{\mu\nu} + \varepsilon^3 \underset{3}{q}{}^{\mu\nu} + \ldots$$

et se limitant aux termes du second ordre, mais sans faire aucune hypothèse

(1) *Cf.* en particulier, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1919.

(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 168.

sur l'ordre de grandeur des $b_{\mu\nu}$, on a des expressions synthétiques à partir desquelles on peut déduire si l'on veut les équations approchées pour un développement donné des $b_{\mu\nu}$.

En se reportant à la solution générale de (1) en fonction de $h^{\mu\nu}$, $f^{\mu\nu}$ par Mlle S. Mavridés ([3]) et tenant compte de (4) on obtient les valeurs approchées au troisième ordre de la connexion L en fonction de $b^{\mu\nu}$, $q^{\mu\nu}$.

$$\mathrm{L}^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \nabla^{\rho} q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} - \frac{1}{2} q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}}{}^{\rho},$$

$$\begin{aligned} w^{\rho}_{\mu\nu} = {} & \frac{1}{2}\left(q^{\sigma}{}_{\underline{\mu}} \nabla_{\sigma} q_{\underline{\nu}}{}^{\rho} + q^{\sigma}{}_{\underline{\nu}} \nabla_{\sigma} q_{\underline{\mu}}{}^{\rho}\right) - \frac{1}{2} q^{\sigma\rho}\left(\nabla_{\nu} q_{\underline{\sigma}\,\underline{\mu}} + \nabla_{\mu} q_{\underline{\sigma}\,\underline{\nu}}\right) \\ & + \frac{1}{8}\left(\delta^{\rho}_{\nu} \nabla_{\mu} \mathrm{Q} + \delta^{\rho}_{\mu} \nabla_{\nu} \mathrm{Q} - b_{\mu\nu} \nabla^{\rho} \mathrm{Q}\right) \end{aligned}$$

où $\nabla^{\rho} = \gamma^{\rho\lambda} \nabla_{\lambda}$, $\mathrm{Q} = q_{\underline{\lambda}\,\underline{\sigma}} q^{\lambda\sigma}$, $q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}\,\underline{\rho}} = \partial_{\rho} q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} + \partial_{\mu} q_{\underline{\nu}\,\underline{\rho}} + \partial_{\nu} q_{\underline{\rho}\,\underline{\mu}}$ et les indices abaissés ou élevés par $b_{\mu\nu}$ sont soulignés.

Les équations du champ au troisième ordre près sont donc les suivantes :

$$(5) \qquad \nabla_{\rho} q^{\mu\rho} = 0,$$

$$(6) \qquad \nabla^{\rho}\left(\nabla_{\rho} q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} - \frac{1}{2} q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}\,\underline{\rho}}\right) - \frac{2}{3}\left(\partial_{\mu} \Gamma_{\nu} - \partial_{\nu} \Gamma_{\mu}\right) = \lambda q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}},$$

$$\begin{aligned} (7) \qquad & \mathrm{G}_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \nabla^{\rho}\left[\left(q^{\sigma}{}_{\underline{\mu}} \nabla_{\sigma} q_{\underline{\nu}\,\underline{\rho}} + q^{\sigma}{}_{\underline{\nu}} \nabla_{\sigma} q_{\underline{\mu}\,\underline{\rho}}\right) - q^{\sigma}{}_{\underline{\rho}}\left(\nabla_{\nu} q_{\underline{\sigma}\,\underline{\mu}} + \nabla_{\mu} q_{\underline{\sigma}\,\underline{\nu}}\right)\right] \\ & + \frac{1}{8}\left(2 \nabla_{\mu} \nabla_{\nu} \mathrm{Q} - b_{\mu\nu} \nabla^{\rho} \nabla_{\rho} \mathrm{Q}\right) - \frac{1}{2} \nabla_{\mu} \nabla_{\nu} \operatorname{Log}|g| \\ & - \left(\nabla^{\lambda} q_{\underline{\mu}\,\underline{\rho}} - \frac{1}{2} q_{\underline{\mu}\,\underline{\rho}}{}^{\lambda}\right)\left(\nabla^{\rho} q_{\underline{\lambda}\,\underline{\nu}} - \frac{1}{2} q_{\underline{\lambda}\,\underline{\nu}}{}^{\rho}\right) = \lambda\left(1 - \frac{\mathrm{Q}}{4}\right) b_{\mu\nu} + \lambda \frac{b}{q} q_{\underline{\mu}\,\underline{\rho}} q_{\underline{\nu}}{}^{\rho}. \end{aligned}$$

Or on a, en tenant compte des identités sur le tenseur de Riemann-Christoffel $\mathrm{G}^{\rho}_{\mu\nu\sigma}$ et de (5), (7) :

$$\nabla^{\rho} q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}\,\underline{\rho}} = \Box\, q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} - \mathrm{G}^{\rho\sigma}{}_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} q_{\underline{\rho}\,\underline{\sigma}} - 2\lambda q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} \qquad (\Box = \nabla^{\rho} \nabla_{\rho}).$$

En comparant avec (6) et en posant

$$\partial_{\mu} \Gamma_{\nu} - \partial_{\nu} \Gamma_{\mu} = -\frac{3}{4} \chi \mathrm{F}_{\mu\nu},$$

on obtient les équations de la théorie sous la forme suivante :

Pour l'électromagnétisme :

$$\nabla^{\rho} q_{\underline{\mu}\,\underline{\rho}} = 0,$$

$$\Box\, q_{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} = -\chi \mathrm{F}_{\mu\nu} - \mathrm{G}^{\tau\sigma}{}_{\mu\nu} q_{\underline{\tau}\,\underline{\sigma}},$$

([3]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 173 et *Il Nuovo Cimento*, série X, 2, 1955, p. 1141-1164.

avec les conditions

$$\nabla^{\rho} q_{\underline{\mu}\underline{\nu}\underline{\rho}} = -\chi F_{\mu\nu} - 2\lambda q_{\underline{\mu}\underline{\nu}} - 2G^{\tau\sigma}{}_{\mu\nu} q_{\underline{\tau}\underline{\sigma}},$$

$$\nabla^{\nu}(\chi F_{\mu\nu}) = -2G_{\mu\rho}{}^{\lambda\nu}\nabla^{\rho} q_{\underline{\lambda}\underline{\nu}},$$

$$\frac{1}{6}\varepsilon^{\mu\nu\lambda\sigma}\Box q_{\underline{\mu}\underline{\nu}\underline{\lambda}} = \frac{\lambda}{2}\varepsilon^{\mu\nu\lambda\sigma} q_{\underline{\mu}\underline{\nu}\underline{\lambda}} - \varepsilon^{\mu\nu\lambda\sigma}(\nabla_{\lambda} q_{\underline{\tau}\underline{\rho}})G^{\tau\rho}{}_{\mu\nu}.$$

Pour la gravitation :

$$G_{\mu\nu} - \frac{1}{2}(G - 2\lambda)b_{\mu\nu} = \chi(A_{\mu\nu} + M_{\mu\nu} + X_{\mu\nu} + Y_{\mu\nu}),$$

en posant

$$A_{\mu\nu} = \frac{1}{4} b_{\mu\nu} q^{\rho\sigma} F_{\rho\sigma} + \frac{\lambda}{4\chi} b_{\mu\nu} \overset{*}{q}{}^{\underline{\rho}\underline{\sigma}} \overset{*}{q}_{\rho\sigma}, \qquad \left(\overset{*}{q}_{\rho\sigma} = \frac{\sqrt{-b}}{2}\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma} q^{\mu\nu}\right),$$

$$M_{\mu\nu} = \frac{1}{4\chi}\left(-q_{\underline{\mu}\underline{\rho}\underline{\lambda}} q_{\underline{\nu}}{}^{\rho\lambda} + \frac{1}{6} b_{\mu\nu} q_{\underline{\tau}\underline{\rho}\underline{\lambda}} q^{\tau\rho\lambda}\right),$$

$$X_{\mu\nu} = \frac{1}{2\chi} q^{\sigma\rho}\nabla'_{\rho}(\nabla_{\nu} q_{\underline{\sigma}\underline{\mu}} + \nabla_{\mu} q_{\underline{\sigma}\underline{\nu}}) + \frac{1}{4\chi}(q_{\underline{\mu}\underline{\rho}\underline{\lambda}}\nabla_{\nu} q^{\rho\lambda} + q_{\underline{\nu}\underline{\rho}\underline{\lambda}}\nabla_{\mu} q^{\rho\lambda}),$$

$$Y_{\mu\nu} = \frac{1}{4\chi}(G^{\tau\rho}{}_{\sigma\nu} q^{\sigma}{}_{\underline{\mu}} + G^{\tau\rho}{}_{\sigma\mu} q^{\sigma}{}_{\underline{\nu}}) q_{\underline{\tau}\underline{\rho}}.$$

$A_{\mu\nu}$ fait intervenir les produits des $q^{\mu\nu}$ et $F_{\mu\nu}$; $M_{\mu\nu}$ ne contient que le courant $q_{\underline{\mu}\underline{\nu}\underline{\rho}}$ et joue le rôle d'un tenseur matériel; $X_{\mu\nu}$ contient les dérivées secondes de $q^{\mu\nu}$; $Y_{\mu\nu}$ dépend directement de la courbure riemannienne rapportée aux $b_{\mu\nu}$.

L'expression du tenseur d'impulsion-énergie est assez différente de celle ([2]) que l'on obtient avec la métrique $\gamma_{\mu\nu}$ et le champ $\varphi_{\mu\nu}$, expression dans laquelle figure un tenseur de Maxwell

$$\tau_{\mu\nu} = \frac{1}{4}\gamma_{\mu\nu}\varphi_{\rho\sigma}F^{\rho\sigma} - \frac{1}{2}(\varphi_{\mu\tau}F_{\nu}{}^{\tau} + \varphi_{\nu\tau}F_{\mu}{}^{\tau}).$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les interactions faibles des hypérons et des mésons lourds.* Note de MM. **Bernard d'Espagnat** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Comme il est bien connu, les interactions fortes conservent le spin isotopique I et l'étrangeté S. Par contre les interactions faibles semblent induire de préférence des changements d'étrangeté égaux à ± 1 et, lorsque les spins isotopiques des particules en jeu sont tous définis, des sauts $\Delta I = \pm(1/2)$. De ces deux conditions, la seconde est la plus restrictive; elle permet en particulier d'expliquer la différence des vies moyennes entre θ^+ et θ^0 (pour θ scalaire) ([1]),

---

([1]) Remarque de R. H. Dalitz citée par R. E. Marshak, *Bull. A. P. S.*, 30, n° 8, 1955, p. 25.

et de fixer entre des limites acceptables le rapport entre les deux modes de désintégration du τ^+ ([2]).

Il est possible de formuler mathématiquement la théorie des interactions fortes en supposant que l'hamiltonien correspondant est un vrai isoscalaire ([3]). Il serait souhaitable d'obtenir de même une règle permettant d'écrire explicitement les hamiltoniens d'interaction faible mais ici la non-conservation des quantités I et S rend la tâche moins aisée. A titre d'essai nous proposons le schéma que voici.

Soit x un champ isospinoriel de première espèce (auquel nulle signification ou interprétation physique ne seront données). Tout terme d'interaction faible sera un isoscalaire faisant intervenir linéairement x en combinaison avec d'autres champs (exemples : $\overline{N}\vec{\tau}\, x\, \Lambda\, \vec{\pi}$, $\overline{N} x \vec{\Sigma}\vec{\pi}$, etc.) Le champ x étant isospinoriel possède deux composantes, x^0 -neutre et x^+ — chargée. Étant donné que x n'est qu'un artifice de calcul et que l'on exige la conservation de la charge, il ne faut prendre dans le développement de ces termes que les parties qui conservent la charge, qui donc font intervenir x^0. On peut considérer x comme un champ qui ne possède que la composante neutre dans la représentation dans laquelle τ_3 est diagonal. Avec cette règle les combinaisons de grandeurs physiques intervenant dans l'hamiltonien forment chacune une composante d'isospineur. On peut prouver qu'elles induisent des transitions élémentaires de $\Delta I = \pm 1/2$ et $\Delta S = 1$ et que l'invariance de jauge est satisfaite.

La règle précédente ne permet évidemment pas de choisir entre les formes générales des interactions faibles (par exemple interaction de Fermi ou de Yukawa) mais, ce choix fait, elle limite considérablement l'arbitraire concernant les constantes de couplage. Les prédictions de la théorie deviennent beaucoup plus strictes, ce qui est satisfaisant ([4]).

Bien que l'on s'intéresse ici aux interactions faibles il ne faut pas oublier que les interactions fortes des particules mises en jeu peuvent entraîner des corrections non négligeables. Dans les processus de désintégration nous estimons que les « corrections de vertex » n'apportent pas de modifications très sensibles. Il n'en va pas nécessairement de même pour les interactions dans l'état final mais celles-ci peuvent être estimées : il suffit en effet de développer l'élément de matrice $\mathcal{M}$ suivant les valeurs I du spin isotopique total des particules émergentes et de faire la substitution

$$\mathcal{M}^I \rightarrow \mathcal{M}'^I = \mathcal{M}^I T^I (B^I)^{-1} = \mathcal{M}^I z^I,$$

([2]) G. WENTZEL (sous presse).

([3]) B. d'ESPAGNAT et J. PRENTKI, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 328; Rapport C. E. R. N., 55-11, *Nuclear Physics*, 1, 1956, p. 34.

([4]) Remarquons que les considérations présentes ne concernent pas les problèmes de désintégration β et $\pi \rightarrow \mu$ qui n'obéissent pas à la règle $\Delta S = \pm 1$ et $\Delta I = \pm 1/2$.

où T', B' sont les éléments de matrice de l'opérateur de collision et de l'approximation de Born respectivement, pour la diffusion dans l'état final.

A titre d'exemple examinons, sous l'hypothèse que les interactions faibles sont du type de Yukawa, l'application de ce formalisme aux désintégrations $\Sigma \to \mathcal{N} + \pi$. L'hamiltonien le plus général H′ s'écrit alors

$$g \mathrm{N} x \vec{\Sigma} \vec{\pi} + i g' \mathrm{N} \vec{\tau} x [\vec{\Sigma} \times \vec{\pi}]. \tag{1}$$

La propriété de H′ de ne contenir que deux constantes arbitraires conduit à des conséquences expérimentalement vérifiables. En effet le rapport de branchement r de $(\Sigma^+ \to p^0)/(\Sigma^+ \to n^+)$ et le rapport τ^-/τ^+ des vies moyennes du Σ^- et du Σ^+ ne dépendent tous deux ici que du seul paramètre g'/g. On trouve $[\gamma = (g' + g)/(2g' - g)]$:

$$r = 2\left[z^{\frac{3}{2}} \gamma + z^{\frac{1}{2}}\right]^2 \left[z^{\frac{3}{2}} \gamma - 2 z^{\frac{1}{2}}\right]^{-2}. \tag{2}$$

$$\frac{\tau^-}{\tau^+} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\left(z^{\frac{1}{2}}\right)^2 \left(z^{\frac{3}{2}}\gamma\right)^{-2} \tag{3}$$

Les grandeurs z, qui traduisent l'influence de la diffusion $\pi - \mathcal{N}$ dans l'état final ont, si Σ a un spin 1/2 et la parité +, des valeurs approximatives $z^{\frac{3}{2}} = 0,66$ et $z^{\frac{1}{2}} = 0,33$. Si l'on connaît r, (2) permet alors de calculer γ au signe près, d'où, par (3), deux valeurs possibles de τ^-/τ^+ et deux seulement. Si Σ a le spin 3/2 et la parité + on a $z^{\frac{3}{2}} \gg z^{\frac{1}{2}}$ à cause du voisinage de la résonance, d'où $r \approx 2$, $\tau^-/\tau^+ \approx 1/3$. Dans ce dernier cas $(3/2^+)$ les résultats sont en fait indépendants de la forme (Fermi ou Yukawa) de l'interaction.

Remarquons enfin que les hypothèses $g = 2g'$ et $g = -g'$ correspondent à des états 3/2 pur et 1/2 pur respectivement du spin isotopique total du système final $\pi\text{-}\mathcal{N}$. Dans le cas $g = -g'$ la désintégration du Σ^- est interdite, ce qui en fait signifie simplement $\tau^- \gg \tau^+$. Naturellement, il serait satisfaisant que g et g' soient dans un rapport simple, par exemple ± 1. Le cas $g = g'$ (comme d'ailleurs le cas $g' = 0$) montre que l'interaction dans l'état final peut être importante. En effet, en approximation de Born $r \to \infty$ $(r = 0)$ tandis que d'après (2) $r = 25/2$ $(r = 1/8)$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul du niveau fondamental de l'atome à quatre électrons par la méthode des perturbations.* Note de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous allons étendre ici au calcul du niveau fondamental $1s^2\,2s^2$ de l'atome à quatre électrons le procédé, basé sur la théorie des perturbations, que nous

avons précédemment élaboré et appliqué au calcul de niveaux d'énergie des atomes à deux et trois électrons [1].

Ici encore, nous considérons comme perturbation la somme de toutes les interactions entre électrons, c'est-à-dire

$$V = \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^{4} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(en utilisant les unités atomiques).}$$

Une difficulté se présente du fait que l'état excité $1s^2\,2p^2\,{}^1S$ possède la même énergie d'ordre zéro que l'état fondamental et interagit avec celui-ci par l'intermédiaire de V, ce qui doit introduire un dénominateur de résonance dans l'expression de E^{II}.

Pour résoudre cette difficulté, nous allons utiliser le développement de V en série de polynomes de Legendre :

$$V = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^{4} \frac{(r_p^{i,j})^\lambda}{(r_q^{i,j})^{\lambda+1}} P_\lambda(\cos\theta_{ij});$$

où $r_p^{i,j}$ et $r_q^{i,j}$ représentent respectivement le plus petit et le plus grand des rayons vecteurs r_i, r_j.

On constate que l'unique terme de ce développement qui contribue à l'interaction de l'état $1s^2 2s^2$ avec $1s^2 2p^2\,{}^1S$ est celui qui correspond à $\lambda = 1$.

En conséquence, on partagera V en deux composantes :

$$V^0 = V - \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^{4} \frac{r_p^{i,j}}{(r_q^{i,j})^2} \cos\theta_{ij}; \qquad V^I = \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^{4} \frac{r_p^{i,j}}{(r_q^{i,j})^2} \cos\theta_{ij}.$$

On peut montrer que V^I est petit par rapport à V^0, à peu près comme V^0 l'est par rapport à l'hamiltonien non perturbé. On traitera donc V^0 et V^I respectivement comme perturbation d'ordre 0 et 1 (ou encore hamiltonien d'ordre 1 et 2). On vérifie que le calcul de l'énergie jusqu'à l'ordre 2 se fait alors comme si l'on était en présence de la seule perturbation V^0, et l'on n'a plus à s'occuper de l'interaction avec $1s^2 2p^2\,{}^1S$.

On obtient aisément les termes d'ordre 0 et 1 :

$$E^0 = -2\frac{Z^2}{2} - 2\frac{Z^2}{8} = \underline{-1,25\,Z^2},$$

$$E^I = \langle 1s;\ 1s;\ 2s;\ 2s \mid V^0 \mid 1s;\ 1s;\ 2s;\ 2s \rangle = \underline{1,5710\,Z.}$$

---

[1] *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1058 et 1314; **242**, 1956, p. 350.

Le terme d'ordre deux est donné par :

$$E^{II}=\sum_m \frac{|\langle 1s;\ 1s;\ 2s;\ 2s\,|\,V^0\,|\,m\rangle|^2}{E^0_{1s^22s^2}-E^0_m},$$

où m représente l'ensemble des états qui interagissent avec $1s^2 2s^2$ par l'intermédiaire de V^0, à l'exception de cet état lui-même.

Suivant notre procédé, nous ne calculerons que cinq termes de la somme ci-dessus, correspondant aux cinq premiers niveaux m excités, à savoir : $1s^2 2sns\ {}^1S\ (n=3,\ 4,\ 5,\ 6,\ 7)$.

Nous obtiendrons E^{II} en comparant les deux équations

$$E^{II}=-\frac{\alpha}{\Delta_3 E}\left[\overline{(V^0)^2}-(\overline{V^0})^2\right],$$

$$E^{II}=-\sum_{n=3}^{7}\frac{|V^0(n)|^2}{\Delta_n E}-\frac{\alpha}{\Delta_8 E}\left[\overline{(V^0)^2}-(\overline{V^0})^2-\sum_{n=3}^{7}|V^0(n)|^2\right],$$

où nous utilisons les notations suivantes :

$$\overline{V^0}=\langle 1s;\ 1s;\ 2s;\ 2s\,|\,V^0\,|\,1s;\ 1s;\ 2s;\ 2s\rangle;\qquad \overline{(V^0)^2}=\langle 1s;\ 1s;\ 2s;\ 2s\,|\,(V^0)^2\,|\,1s;\ 1s;\ 2s;\ 2s\rangle;$$

$$V^0(n)=\langle 1s;\ 1s;\ 2s;\ 2s\,|\,V^0\,|\,1s;\ 1s;\ 2s;\ ns\,{}^1S\rangle;\qquad \Delta_n E=E^0_{1s^2 2sns}-E^0_{1s^2 2s^2}.$$

Données numériques :

$$\overline{(V^0)^2}=2{,}7825\ Z^2;\qquad (\overline{V^0})^2=2{,}4680\ Z^2;\qquad \sum_{n=3}^{7}|V^0(n)|^2=0{,}0383\ Z^2;$$

$$\frac{1}{\Delta_3 E}=14{,}400\ Z^{-2};\qquad \sum_{n=3}^{7}\frac{|V^0(n)|^2}{\Delta_n E}=0{,}4925;\qquad \frac{1}{\Delta_8 E}=8{,}533\ Z^{-2}.$$

On en tire

$$\alpha=0{,}227;\qquad E^{II}=-1{,}03.$$

Le tableau ci-dessous permet de confronter nos résultats avec les données expérimentales pour Be, B^+, C^{++}. L'approximation $(E^0+E^I+E^{II})$ fournie par notre procédé est d'une manière générale en meilleur accord avec l'expérience que les valeurs obtenues par divers auteurs ayant utilisé des méthodes variationnelles ([2]).

	E^0.	E^0+E^I.	$E^0+E^I+E^{II}$.	E observé.
Be.........	— 20,00	— 13,72	— 14,75	— 14,67
B^+.........	— 31,25	— 23,39	— 24,42	— 24,35
C^{++}.........	— 45,00	— 35,57	— 36,60	— 36,54

([2]) *Voir* Hölöien, *Proc. Phys. Soc.*, A, 68, 1955, p. 297.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Saturation de l'effet photomagnétoélectrique sur le germanium en fonction du champ magnétique*. Note (*) de M. **Alexandre Augusto Pires de Carvalho**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'effet photomagnétoélectrique, découvert par Kikoin et Noskov ([1]) en 1934, sur la cuprite, a été étudié sur le germanium récemment par Aigrain et Bulliard ([2]), ([3]) et par Moss, Pincherle et Woodward ([4]). Il a été aussi étudié par Moss ([5]), ([6]) sur lesulfure de plomb naturel et sur l'antimoniure d'indium par Kurnick, Strauss et Zitter ([7]).

En résumé on peut décrire l'effet de la façon suivante : supposons que nous ayons une lame de semi-conducteur avec la face parallèle au champ magnétique et supposons que sur cette face tombe perpendiculairement un faisceau lumineux de longueur d'onde suffisamment courte; on observera dans une direction simultanément perpendiculaire aux directions du champ magnétique et du faisceau lumineux une différence de potentiel.

L'apparition de cette différence de potentiel peut s'expliquer comme suit : si les photons de la lumière incidente sont suffisamment énergétiques, ils libèrent des paires d'électrons-trous qui se diffusent vers l'intérieur du semi-conducteur, dans la direction de la lumière incidente. Les électrons et les trous en se mouvant dans un champ magnétique restent assujettis à une force de Lorentz qui les dévie en sens contraires, à cause des charges opposées, d'où l'effet que nous désignerons désormais par effet P. M. E.

La tension P. M. E. dépend de plusieurs facteurs : longueur d'onde de la lumière incidente, intensité d'illumination, champ magnétique, etc.

Si l'on fait l'étude de l'effet P. M. E. en fonction du champ magnétique on trouve

$$V = C\frac{B}{1+(\mu B)^2}, \tag{1}$$

où B représente l'induction, μ la mobilité et C un facteur de proportionnalité qui est fonction des variables énumérées précédemment, l'induction exceptée.

Quelques auteurs, cependant, trouvent pour la f. é. m. de l'effet P. M. E. la formule

$$V = C\frac{B}{\sqrt{1+(\mu B)^2}}. \tag{2}$$

(*) Séance du 30 janvier 1956.

([1]) *Physikalishe Zeitschrift der Sowjetunion*, 5, 1934, p. 586.

([2]) H. Bulliard, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 52.

([3]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 595 et 672.

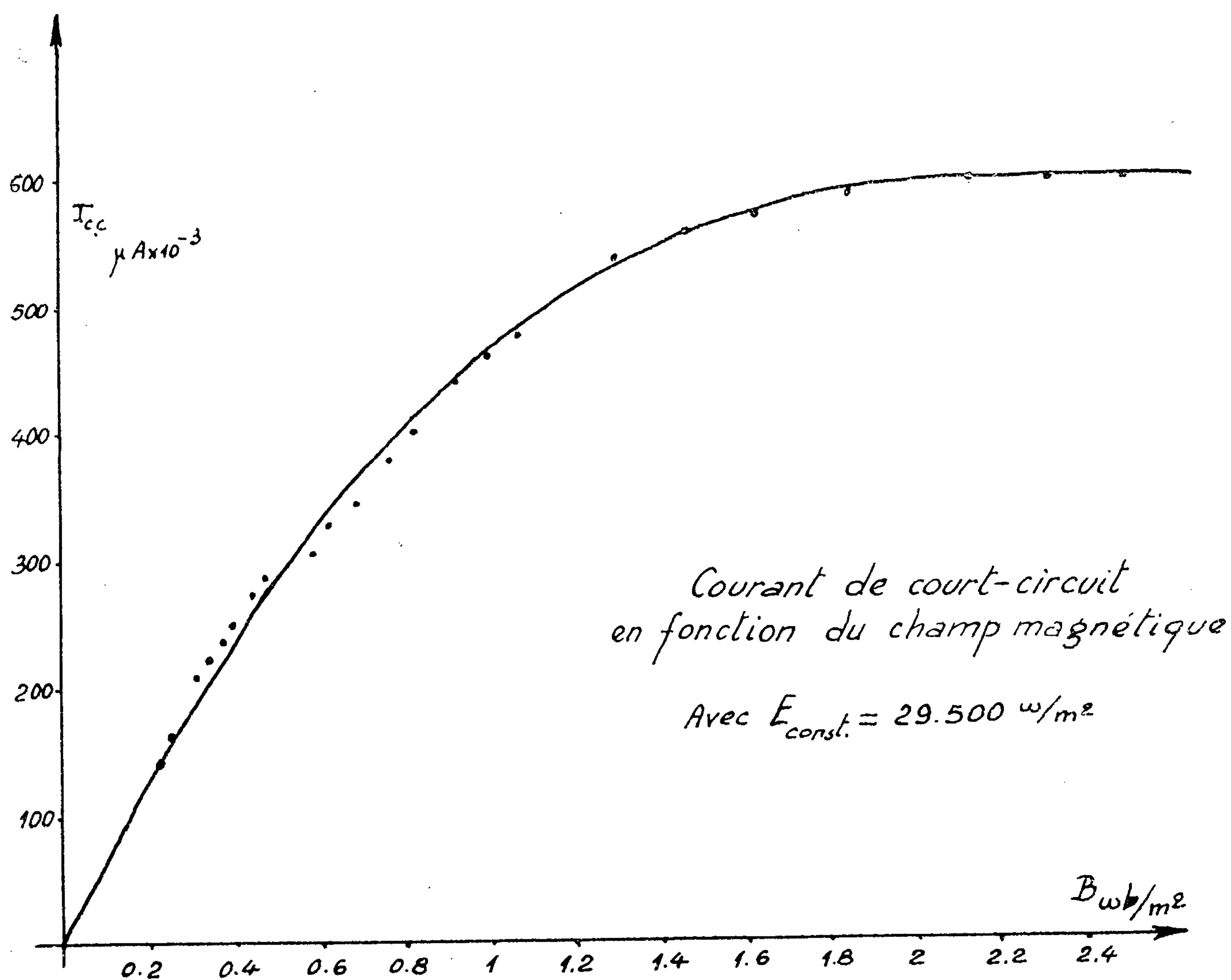
([4]) *Proc. Phys. Soc.*, *B*, 66, 1953, p. 743.

([5]) *Proc. Phys. Soc.*, 66, 1953, p. 993.

([6]) T. S. Moss, *Physica*, 20, n° 11, 1954, p. 989.

([7]) Kurnick, Strauss et Zitter, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1791.

Les résultats que j'ai obtenus néanmoins, paraissent bien confirmer la formule (1). On peut voir que pour de faibles valeurs de l'induction magnétique telles qu'on a $B\mu \ll 1$, $V_{\text{P.M.E.}}$ est proportionnel à B et la courbe qu'on obtient quand on fait le graphique de V en fonction de B doit, pour ces champs-ci, être une ligne droite. Mais pour de fortes inductions, pour lesquelles cette condition là ne se vérifie pas, V n'est plus proportionnelle à B mais elle croît avec B jusqu'à un maximum pour une valeur de $B = 1/\mu$, comme on peut le vérifier facilement.



GRAPHIQUE I

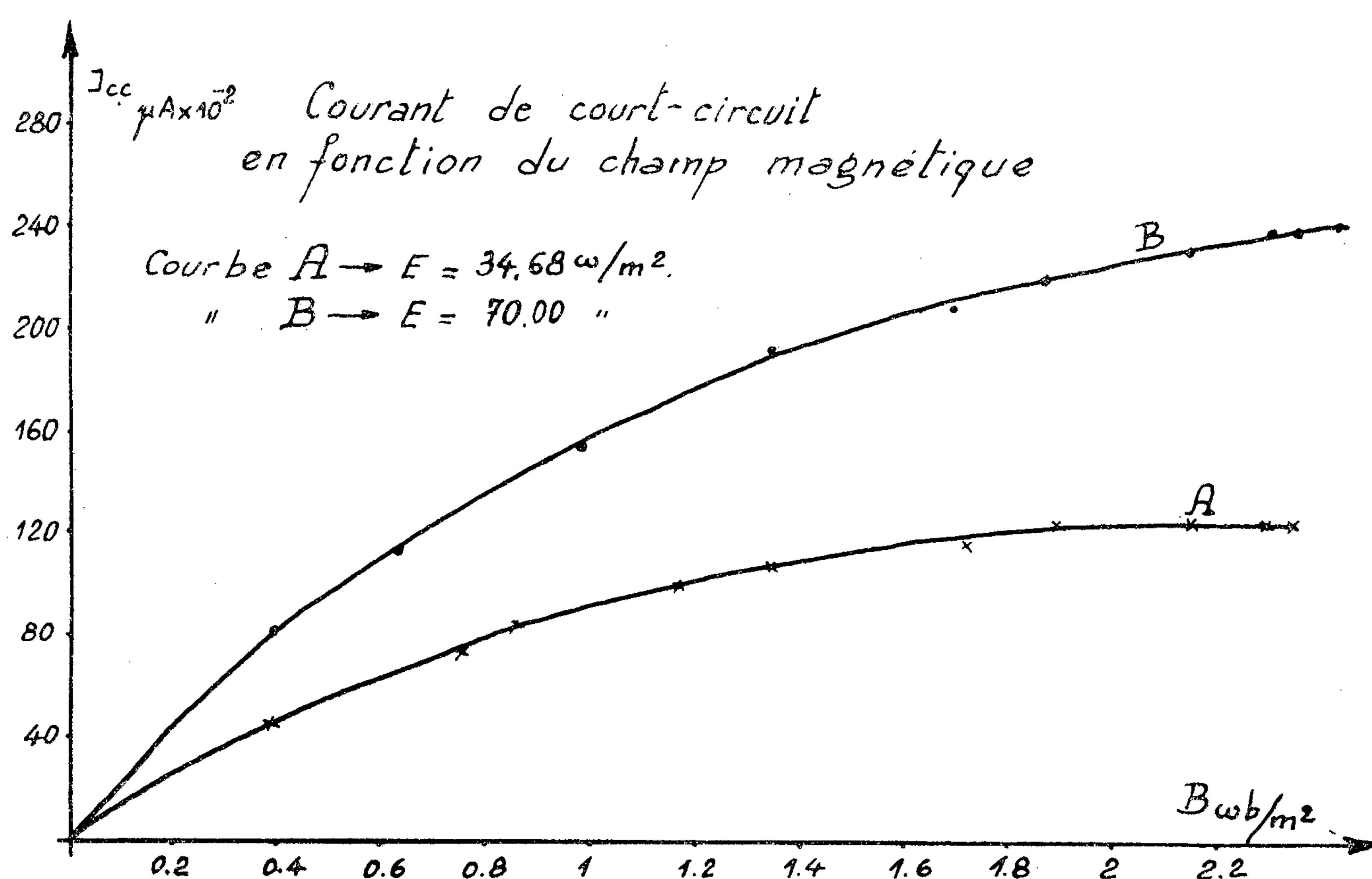
Or, si nous prenons en considération la valeur de la mobilité donnée par Prince $\mu = 0{,}39 \pm 0{,}011\ \text{m}^2/\text{V.s}$ on trouve que $V_{\text{P.M.E.}}$ sera maximum pour

$$B = \frac{1}{0{,}39} = 2{,}5600\ \text{wb/m}^2.$$

Cette valeur concorde avec les valeurs que j'ai trouvées non pour la tension P. M. E., mais pour le courant de court-circuit avec deux échantillons de germanium. Le premier échantillon a donné une saturation

pour $B = 2{,}1100 \text{ wb/m}^2$, le second était déjà saturé pratiquement pour $B = 2{,}4200 \text{ wb/m}^2$.

Résultats expérimentaux. — Les échantillons de germanium que j'ai employés, je les nommerai A_1 et A_2. Ils étaient de forme parallélépipédique, respectivement de dimensions $1{,}15 \times 0{,}55 \times 0{,}1$ cm et $1{,}1 \times 0{,}45 \times 0{,}1$ cm. Ces échantillons ont été polis mécaniquement avec du papier de verre fin, carborundun de finesse 600 et ensuite polis chimiquement avec un mélange d'acide nitrique et fluorhydrique. Les électrodes étaient en fil de platine de 1 mm de diamètre pressées contre l'échantillon. L'illumination était fournie par une lampe à filament de tungstène, 500 W, alimentée par batterie pour conserver la tension d'alimentation constante et partant le flux lumineux et la répartition spectrale.



GRAPHIQUE II

L'intensité d'illumination était mesurée avec une thermopile Kipp. Le champ magnétique était donné par un gros électro-aimant « Oerlikon » alimenté par batterie et pouvant donner presque $2{,}7000 \text{ wb/m}^2$. L'illumination était de 30 W/m^2 pour A_1 et 35 et 70 W/m^2 pour A_2. Pour A_1 le courant de court-circuit, I_{cc}, était déjà constant au-delà de $2{,}1100 \text{ wb/m}^2$. Pour A_2 j'ai obtenu la saturation pour $E = 35 \text{ W/m}^2$ et l'on peut dire que pour $E = 70 \text{ W/m}^2$ on a obtenu également la saturation si nous tenons compte des erreurs expérimentales.

On peut voir les résultats dans les graphiques 1 et 2 respectivement pour A_1 et A_2.

MAGNÉTISME. — *Loi d'approche à la saturation d'un monocristal de* Fe-Si, *dans les trois directions cristallographiques principales.* Note de M. **Henri Danan**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Dans un travail précédent (¹), on a établi que la loi d'approche à la saturation de la magnétite monocristalline, dans les trois directions cristallographiques principales, est de la forme $I = I_s(1 - a/H)$, avec des duretés magnétiques a différentes dans les trois directions, la valeur la plus élevée correspondant à l'axe de difficile aimantation.

Afin d'étayer les résultats obtenus lors de ces mesures, on a effectué une étude identique sur un monocristal de Fe-Si contenant environ 4 % de silicium. Ce cristal, provenant de la collec ion de l'École Polytechnique de Delft, a été mis à notre disposition par M. Burgers. Celui-ci a bien voulu se charger de la taille de ce cristal et de la détermination de ses axes cristallographiques à l'aide des rayons X. Le cristal a été utilisé sous la forme d'un disque de 8 mm de diamètre et de 0,4 mm d'épaisseur. Le Fe-Si à faible teneur en Si cristallise comme le Fe dans le réseau du cube centré, de sorte que, si l'on utilise un plan perpendiculaire à la direction [110], on obtient dans un même plan les axes [111], [110] et [100]. D'après les diagrammes obtenus, on peut considérer que l'axe [111] est rigoureusement situé dans le plan; l'erreur commise sur la détermination de l'axe [100] par rapport au plan du disque est de ± 5° celle sur l'axe [110] de ± 2° (*fig.* 1).

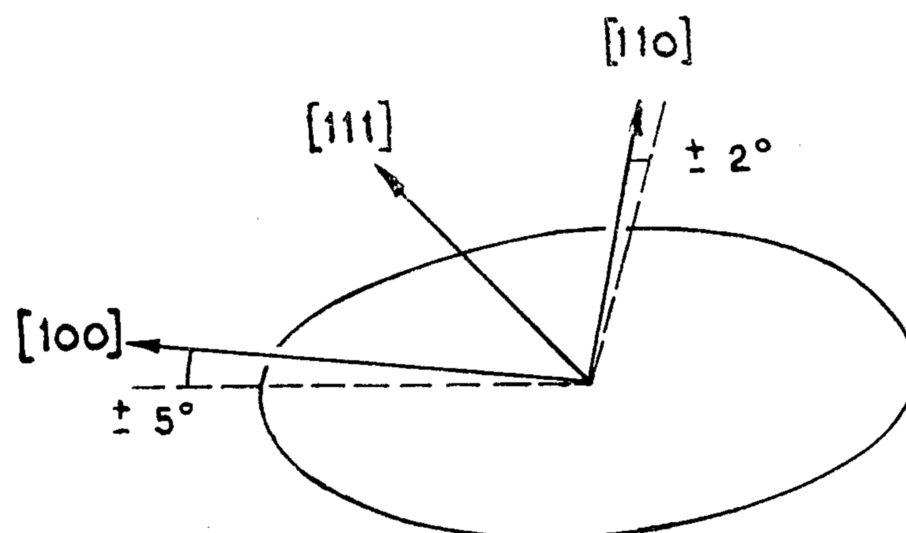


Fig. 1.

Dans le réseau considéré les directions [111] et [100] sont respectivement les directions de difficile et facile aimantation; c'est-à-dire que lorsque l'aimantation est parallèle à l'une de ces directions l'énergie d'anisotropie est maxima (suivant [111]) ou minima (suivant [100]) (²).

(¹) H. Danan, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1304.

(²) R. Becker et W. Döring, *Ferromagnetismus*, p. 112.

Comme pour la magnétite, les mesures ont été effectuées par la méthode d'extraction ([3]), les trois axes étant successivement placés dans une direction

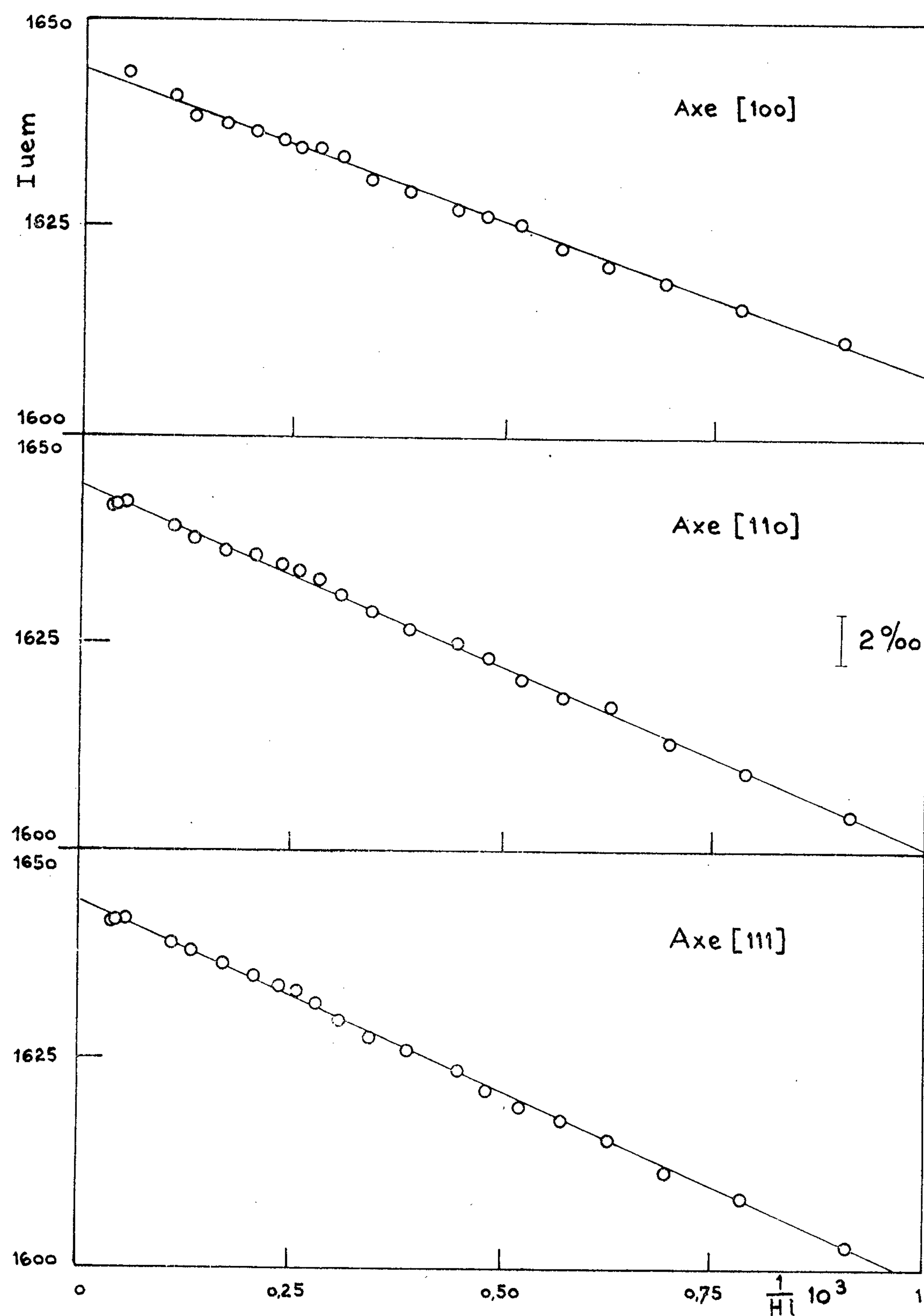


Fig. 2.

parallèle au champ. Pour la détermination de la valeur absolue de l'aimantation on a étalonné l'appareil à l'aide d'un disque de fer ayant les mêmes

([3]) P. Taglang, *Thèse*, Strasbourg, 1950.

dimensions que le monocristal. Le fer utilisé a été préparé par fusion sous vide d'un métal très pur provenant du fer carbonyle. La forme géométrique de l'échantillon utilisé permet d'avoir un champ démagnétisant maximum relativement faible, de 700 Oe environ, de sorte qu'on a pu atteindre des champs intérieurs de l'ordre de 27 000 Oe. Les mesures ont été effectuées à la température de 15°C.

Les résultats de ces mesures ont confirmé ceux obtenus pour la magnétite. Les différences observées entre les trois duretés magnétiques sont toutefois plus faibles que celles trouvées pour la magnétite.

Axe.	a.	I_s (u.é.m.).
[100]	$22,4 \pm 0,6$	1644,3
[110]	$26,5 \pm 0,5$	1644,1
[111]	$28,0 \pm 0,5$	1644,2

La figure 2 montre que pour les trois axes principaux la loi d'approche à la saturation est rigoureusement de la forme $I = I_s[1 - (a/H)]$ pour des champs intérieurs compris entre 1000 et 27 000 Oe, avec des duretés magnétiques différentes dans les trois axes. D'autre part les droites représentant la variation de l'aimantation I en fonction de $1/H$ sont suffisamment bien définies pour que les différences entre les duretés mesurées dans les trois directions principales puissent être considérées comme supérieures aux erreurs d'expérience; ceci est en tout cas indiscutable en ce qui concerne les axes [100] et [111].

De ces résultats, ainsi que de ceux obtenus pour la magnétite, on peut tirer les conclusions importantes suivantes.

Alors que la théorie classique ([4]) prévoit qu'un monocristal ferromagnétique doit être saturé dans l'une quelconque de ses directions principales pour une valeur finie et peu élevée du champ (quelques centaines d'oersteds), l'expérience montre que :

1° Pour des valeurs du champ intérieur allant jusqu'à 27 000 Oe, on n'a pas encore la saturation; on vérifie que la loi d'approche à la saturation est la même que celle observée pour de nombreux ferromagnétiques polycristallins, elle est de la forme $I = I_s(1 - a/H)$.

2° Les duretés magnétiques trouvées pour les différents axes du monocristal sont différentes entre elles et à l'axe de difficile aimantation correspond la plus grande dureté; ce qui revient à dire que la dureté la plus élevée correspond à la direction où l'énergie d'anisotropie est maximum.

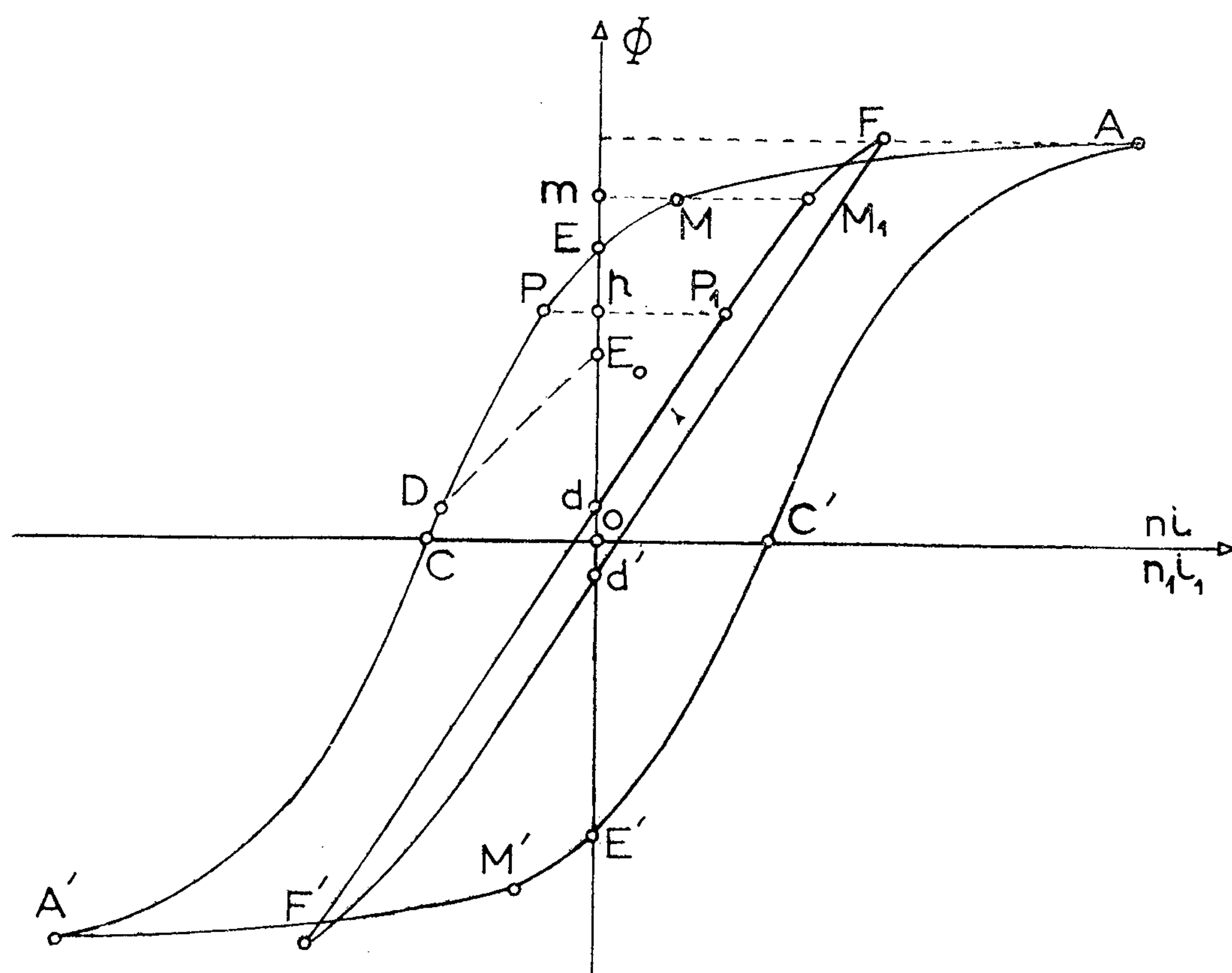
([4]) R. BECKER et W. DORING, *Ferromagnetismus*, p. 117 et 170.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Perfectionnement apporté dans le relevé de cycles d'hystérésis au perméamètre Iliovici.* Note de MM. **Roger Dehors** et **Lucien Garde**, transmise par M. Louis Néel.

Le perméamètre Iliovici servant au tracé des cycles d'hystérésis ne permet pas d'effectuer toutes les mesures sur les arcs où l'induction et le champ sont de signes contraires, ce qui peut conduire à faire une large interpolation. Les auteurs attribuent cette insuffisance au principe même du commutateur rotatif de l'appareil, et proposent un nouveau commutateur permettant les mesures sur la totalité du cycle.

Nous avons constaté que le perméamètre Iliovici, conçu pour le tracé des cycles d'hystérésis statiques symétriques (1), ne permet pas d'effectuer toutes les mesures dans les états magnétiques où l'induction B et le champ H sont de signes contraires.

Rappel du principe de l'appareil. — L'échantillon XY en forme de barreau est placé dans une bobine b, siège de la force magnétomotrice ni. Une branche C_1 constituée par une culasse de forte section relative et par deux joints, ferme le circuit. Autour de cette culasse, est placée une bobine b_1, siège de la force



magnétomotrice $n_1 i_1$, dite « de compensation », dont le rôle est d'établir pour chaque valeur de i une différence de potentiel magnétique $V_X - V_Y$ nulle aux extrémités du barreau. Les ampères-tours ni et $n_1 i_1$ servent alors à aimanter

(1) *Bull. Soc. Franç. Electr.*, 7, 1937, p. 415.

respectivement les tronçons XY et C_1. Une deuxième culasse, dérivée en X et Y, et dépourvue d'enroulement inducteur, ne doit être le siège d'aucun flux lorsque cette compensation est réalisée.

Soit à relever un point quelconque (ou son symétrique) du cycle AECA'E'C'A, représentant le flux Φ dans le barreau en fonction de *ni*. Un rhéostat R permet de donner à *ni* la valeur absolue correspondant aux sommets A et A'; un rhéostat *r*, pouvant être introduit en série avec R, donne à *ni* la valeur absolue réduite définie par le point à relever. De même, deux rhéostats R_1 et r_1 sont utilisés pour régler $n_1 i_1$ à sa valeur maximum d'abord, à sa valeur réduite ensuite.

Un commutateur rotatif à coquilles et contacts glissants, peut inverser simultanément *i* et i_1, et mettre respectivement *r* et r_1 en série avec R et R_1. Il comporte quatre positions numérotées 1, 2, 3, 4, devant se succéder dans cet ordre ou l'ordre inverse, selon que le point à relever se trouve à droite ou à gauche de l'axe OΦ, et donnant les combinaisons suivantes :

1. *r* et r_1 hors service; *i* et i_1 positifs (valeurs maxima);
2. *r* et r_1 en service; *i* et i_1 positifs (valeurs réduites);
3. *r* et r_1 hors service; *i* et i_1 négatifs (valeurs maxima);
4. *r* et r_1 en service; *i* et i_1 négatifs (valeurs réduites).

Critique du procédé. — En supposant la compensation réalisée en tous points, et en négligeant les fuites magnétiques, traçons le cycle $\Phi(n_1 i_1)$ du tronçon C_1, soit F*d*F'*d*'F. Ne considérons que les mesures à effectuer sur l'arc AECA', le raisonnement s'appliquant naturellement à son symétrique par rapport à l'origine. Pour obtenir un point M du segment AE où B et H sont tous deux positifs, les ampères-tours à fournir respectivement au barreau et au tronçon C_1 sont mesurés par $\overline{mM}$ et $\overline{mM_1}$ tous deux positifs. Les nombres d'ampères-tours seraient tous deux négatifs sur le segment DCA', l'ordonnée $\overline{Od}$ du point D représentant le flux rémanent dans C_1. Le commutateur Iliovici imposant par construction au courant i_1 un signe *toujours identique à celui de i* permet la compensation sur ces deux segments. Il n'en est pas de même pour les points tels que P de l'arc ED où les ampères-tours $\overline{pP}$ et $\overline{pP_1}$ *doivent être de signes opposés*. Les mesures sont donc impossibles sur cet arc, et l'on doit se contenter de le tracer par interpolation, ce qui peut entraîner une erreur appréciable dans le cas des matériaux hypermagnétiques.

Si, voulant faire les mesures sur cet arc, l'on donnait à i_1 la valeur zéro au lieu de la valeur positive nécessaire, la compensation serait insuffisante et l'on obtiendrait l'arc E_0D dont les points sont affectés d'erreurs par défaut. En effet, les ampères-tours *ni* devraient aimanter dans ce cas, outre le barreau, les dérivations C_1 et C_2; pour la force magnétomotrice *ni* choisie, le flux mesuré dans XY serait donc plus faible que dans le régime compensé correct; l'écart serait considérable pour les matériaux hypermagnétiques, ce que nous avons vérifié expérimentalement.

Nouveau commutateur. — Lorsqu'on désire relever un point P de l'arc ED il faut pouvoir obtenir successivement : i et i_1, *maxima et positifs* au sommet A, *réduits et de signes opposés* au point P, *maxima et négatifs* en A', ... L'un de nous a construit un commutateur rotatif, qui se substitue à l'ancien dans la totalité des mesures, et réalise aux moments voulus les conditions de signes. Il comporte six ampoules à mercure dont le basculement est provoqué par trois « manivelle - bielle - balancier » (²). Quatre ampoules unipolaires à deux directions, associées deux à deux, servent aux inversions de courant; deux ampoules « interrupteurs simples » servent à l'élimination simultanée de r et de r_1.

Les manivelles commandant les inversions de i et i_1 peuvent, par une manœuvre préalable, être soit rendues parallèles, soit orthogonales. Dans le premier cas, le synchronisme des basculements des inverseurs entraîne l'identité permanente des signes des deux courants. Dans le deuxième cas, les courants prennent aux sommets du cycle des signes identiques et des signes opposés lorsque leur valeur a été réduite.

Il est ainsi possible de relever sans interpolation, ni erreur systématique, la totalité du cycle correspondant à un matériau ferromagnétique quelconque.

OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE. — *Au sujet d'une possibilité d'utilisation d'un miroir sphérique incliné.* Note (*) de M. **Raymond Grandmontagne**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans un spectrographe du type Littrow, on utilise un objectif dioptrique. Les calculs ci-dessous ont été entrepris pour voir si un miroir sphérique pouvait être substitué à l'ojectif dioptrique. Les aberrations provenant de la forte incidence peuvent être atténuées par une déformation du miroir terminal.

Nous allons d'abord exprimer angulairement l'aberration des rayons réfléchis.

Soit un miroir sphérique concave de centre C, de rayon de courbure R. On considère une direction de rayons réfléchis CA et l'on fait la figure dans le plan contenant CA et le sommet S du miroir, qu'on appellera plan de section principale. On ne considère dans toute la suite que les rayons situés dans ce plan.

Un point lumineux U envoie sur le miroir un rayon US qui se réfléchit suivant SP parallèle à CA. La normale en S au miroir fait avec CA un angle aigu ω. On choisit $SU = (R/2)\cos\omega$. On considère ensuite un point d'inci-

---

(²) La variation des résistances de contact, qui pourrait introduire des erreurs accidentelles, est ainsi bien moindre qu'avec le dispositif à contacts glissants.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

dence quelconque I tel que l'angle $\widehat{SCI} = d\omega$. Le rayon UI se réfléchit suivant IP en faisant avec SP un angle faible désigné par $\hat{3}$ que l'on se propose de calculer.

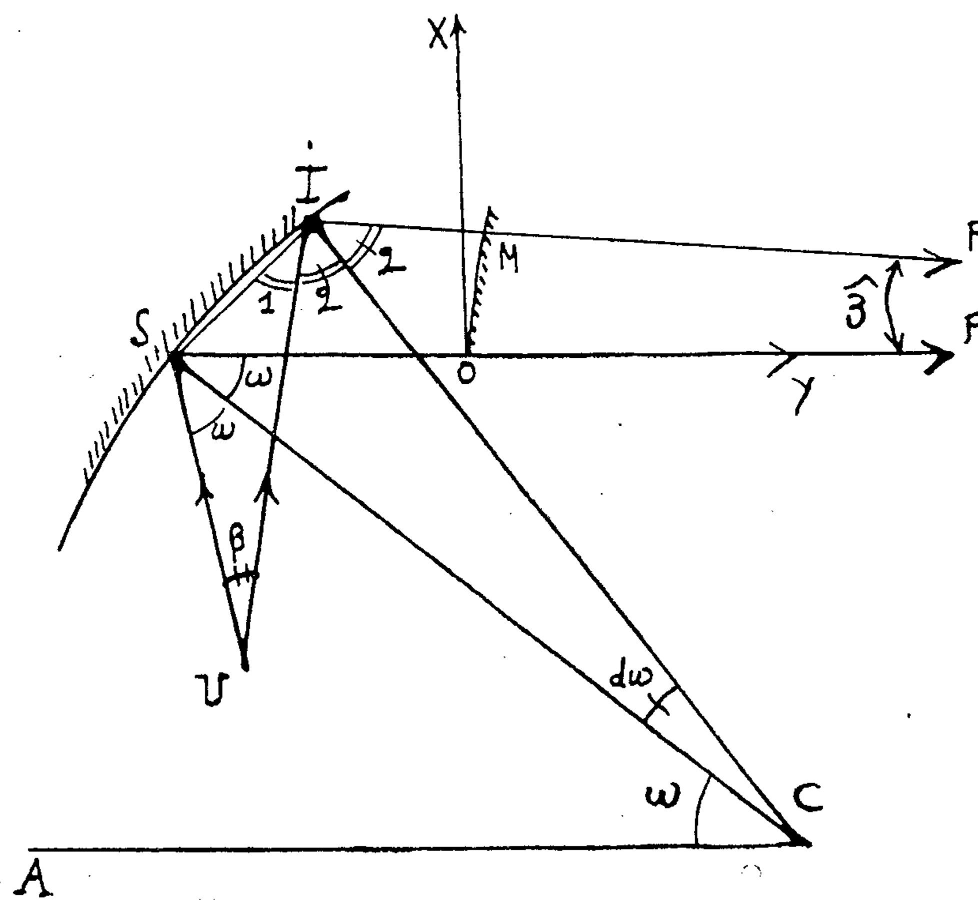
Dans le triangle ISU on connaît $IS = 2R\sin(d\omega/2)$ et SU ainsi que l'angle en $S = (\pi/2) + \omega - (d\omega/2)$. On pourra donc calculer l'angle en U apppelé β.

$$\mathrm{tg}\,\beta\left(1 + 2\,\mathrm{tg}\,\omega\sin d\omega - 4\sin^2\frac{d\omega}{2}\right) = 2\sin d\omega + 4\,\mathrm{tg}\,\omega\sin^2\frac{d\omega}{2}.$$

Dans le triangle SIP on aura l'expression de $\hat{3} = 2d\omega - \beta$. En développant à l'ordre 2 on aura simplement $\mathrm{tg}\,\hat{3} = 3\,\mathrm{tg}\,\omega\, d\omega^2$. On a aussi fait le développement jusqu'à l'ordre 5 ce qui a donné en posant $\mathrm{tg}\,\omega = t$ et $d\omega = d$,

$$\mathrm{tg}\,\hat{3} = 3t\,d^2 + (1 - 6t^2)\,d^3 - (25 - 48t^2)\frac{t}{4}\,d^4 - (5 - 66t^2 + 96t^4)\frac{d^5}{4}.$$

On se propose alors de réfléchir les rayons tels que SP et IP par un miroir de forme telle qu'ils reviennent sur eux-mêmes. Pour qu'il y ait retour inverse par réflexion sur le miroir OM il suffit que celui-ci soit déformé à partir du plan de telle façon que IP lui soit toujours normal. On voit alors que l'on peut employer un miroir plan déformé par flexion comme une poutre chargée.



La tangente à la ligne élastique en M devra faire avec la tangente en O l'angle $\hat{3}$. On définira la ligne élastique par rapport à deux axes OX et OY (OY sur SP). Le point P étant très éloigné on peut admettre que la distance de M à l'origine O : $OM = X = R\cos\omega\, d\omega$. La contrainte doit être telle que

$$\frac{dY}{dX} = \mathrm{tg}\,\hat{3} = 3\,\mathrm{tg}\,\omega\, d\omega^2 = \frac{3\,\mathrm{tg}\,\omega}{\cos^2\omega}\,\frac{X^2}{R^2}.$$

Ce qui correspond à une poutre encastrée à une extrémité et chargée à l'autre. On peut aussi obtenir le même effet avec une poutre sur deux appuis; ou encore par un double encastrement.

La contrainte maximum s'écrit

$$\sigma_m = 3\,\mathrm{tg}\,\omega\,(1+\mathrm{tg}^2\omega)\frac{X}{R^2}\,E\,h,$$

où h est l'épaisseur du verre et E son module d'élasticité. On trouve des valeurs acceptables sur les valeurs numériques envisagées comme applications possibles.

Des améliorations peuvent être apportées en utilisant la formule développée à l'ordre 5 sous les formes suivantes :

— on peut donner au miroir déformé un contour qui ne soit pas rectangulaire et donc une largeur qui varie avec X. Son moment d'inertie varie proportionnellement et l'on peut ainsi adapter la flexion à l'angle $\hat{3}$ de beaucoup plus près;

— on peut aussi rechercher quelle est la valeur de ω qui annule le terme en d^3 : il suffit que $1-6t^2=0$ ce qui donne ω supérieur à 22°. On peut aussi, dans le même ordre d'idées choisir une valeur voisine de ω telle que les termes en d^3 et d^4 s'annulent mutuellement dans l'intervalle de variation de d.

Il convient également de signaler que le miroir plan déformé peut être placé avant le miroir sphérique et que moyennant une flexion analogue on obtiendrait le même résultat.

Tous les calculs faits ne préjugent rien de ce qui se passera en dehors du plan de section principale. Mais il reste intéressant de remarquer que, dans ce plan, la correction de l'aberration peut réduire cette dernière plus de dix fois, on peut même penser l'amener au centième de sa valeur initiale sans sortir du domaine de la vraisemblance. Le stigmatisme ne serait pas parfait pour autant mais il est des applications où il pourrait être jugé suffisant.

RAYONS X. — *Les discontinuités d'absorption* L_I *et* L_{II} *de l'or dans le métal pur et dans les alliages or-palladium, or-argent.* Note (*) de M. **Chintamani Mande**, présentée par M. Jean Cabannes.

En continuant son travail sur les spectres d'absorption L de l'or dans le métal pur et dans les alliages Au-Pd, Au-Ag, l'auteur a maintenant étudié les formes des discontinuités L_I et L_{II}. On trouve que L_I tombe en deux temps et que la forme de L_{II} ressemble à celle de L_{III}. Les différences entre les formes des discontinuités pour le métal pur et pour les alliages ont été mises en évidence.

Dans deux Notes précédentes [1], j'ai donné la forme de la disconti-

(*) Séance du 30 janvier 1956.

[1] C. Mande, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1205 et 2222.

nuité L_{III} de l'or dans le métal pur et dans les alliages Au-Pd, Au-Ag. J'ai récemment étudié les formes des discontinuités L_{I} et L_{II} de l'or pour le métal pur et pour ces alliages. Rappelons que les alliages A et B contiennent respectivement 12 et 45 % en poids de palladium, tandis que les alliages C et D contiennent 25 et 50 % en poids d'argent respectivement.

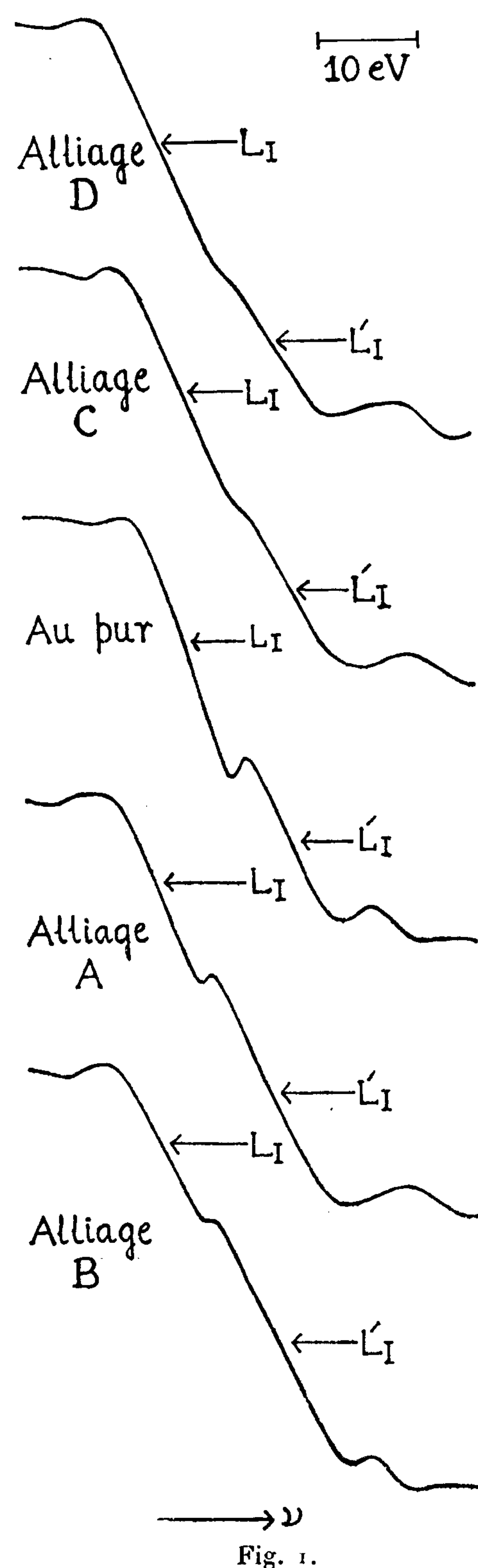


Fig. 1.

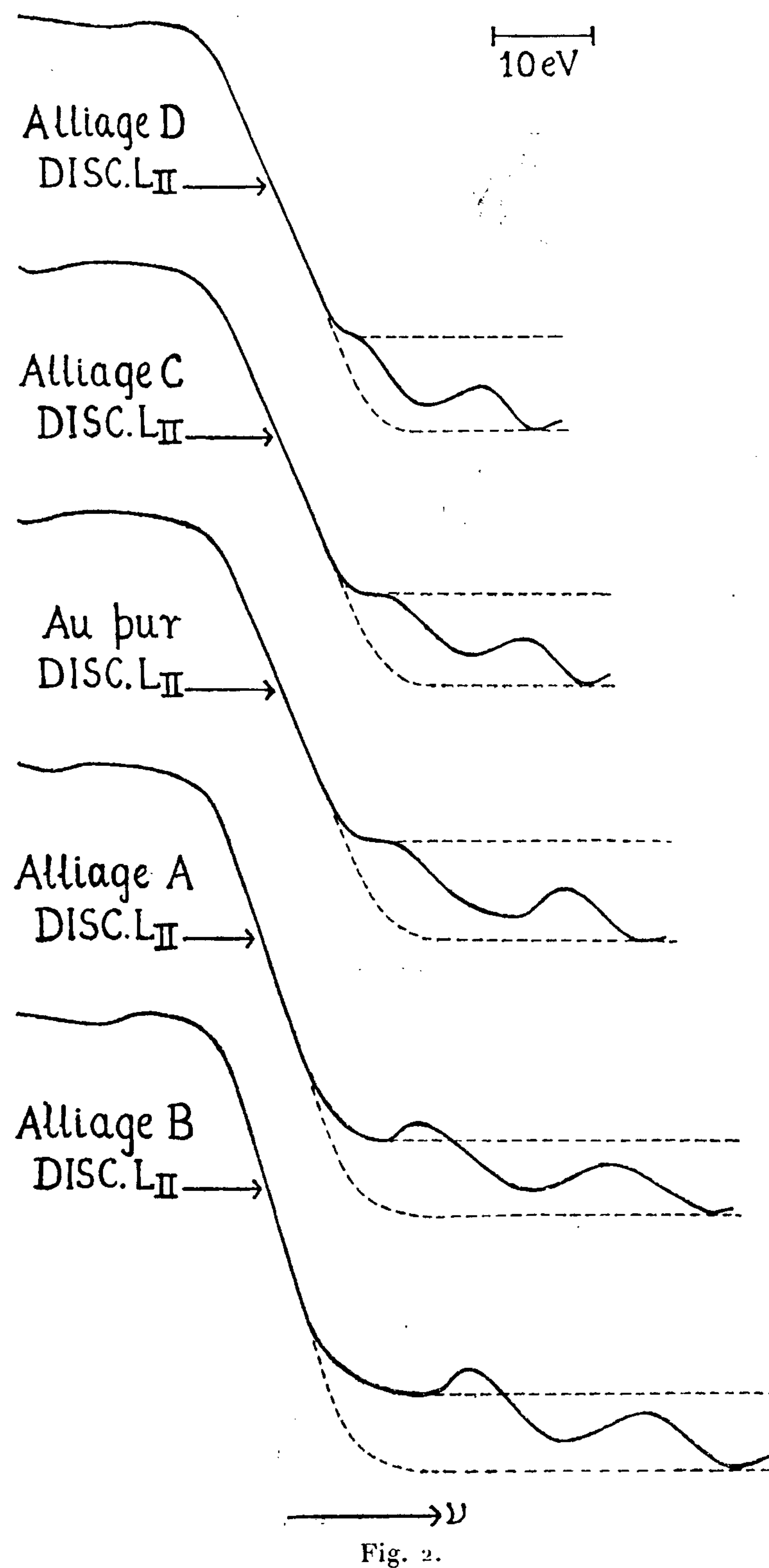


Fig. 2.

La figure 1 montre la forme de la discontinuité L_{I} de l'or pour le métal et pour les alliages. Nous avons trouvé que la discontinuité L_{I} n'est pas simple mais qu'elle tombe en deux temps. C'est la première fois que l'on a résolu la discon-

tinuité L_I de l'or, bien que J. A. Bearden et T. M. Snyder [2] et aussi D. Coster et H. de Lang [3] aient montré que les discontinuités L_I du tungstène et du platine tombent en deux temps. F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. Ramberg [4], qui ont donné les formes des discontinuités d'absorption de l'or pur avec un spectromètre à deux cristaux, n'ont pas pu résoudre la discontinuité L_I de l'or. Pour le métal pur il apparaît que la première absorption indiquée par la chute L_I est plus forte que L'_I. Mais pour les alliages Au-Pd, la hauteur de L_I diminue progressivement, tandis que celle de L'_I augmente. Le rapport $L_I : L'_I$ ne semble pas varier pour les alliages Au-Ag relativement à l'or pur.

Le tableau I donne les mesures pour les chutes L_I et L_I. On notera que pour les alliages Au-Pd, ces chutes L_I et L'_I sont déplacées vers les petites énergies par rapport à celles du métal pur d'environ 2,5 eV. Pour les alliages Au-Ag L_I et L'_I ne sont pas déplacées, aux erreurs d'expérience près.

TABLEAU I.

		L'_I	L_I
Au pur.	λ (u. x.)	$861,3_5$	$861,9_7$
	$\frac{\nu}{R}$	$1\,057,9_6$	$1\,057,1_9$
	E (eV)	$14\,361,_7$	$14\,351,_4$
Alliage A.	λ (u. x.)	$861,4_8$	$862,1_6$
	$\frac{\nu}{R}$	$1\,057,8_0$	$1\,056,9_6$
	E (eV)	$14\,359,_6$	$14\,348,_2$
	ΔE (eV)	2,1	3,2
Alliage B.	λ (u. x.)	$861,5_0$	$862,1_4$
	$\frac{\nu}{R}$	$1\,057,7_7$	$1\,056,9_9$
	E (eV)	$14\,359,_2$	$14\,348,_6$
	ΔE (eV)	2,5	2,8
Alliage C.	λ (u. x.)	$861,3_6$	$861,9_7$
	$\frac{\nu}{R}$	$1\,057,9_4$	$1\,057,1_9$
	E (eV)	$14\,361,_6$	$14\,351,_4$
	ΔE (eV)	0,1	0,0
Alliage D.	λ (u. x.)	$861,4_1$	$862,0_5$
	$\frac{\nu}{R}$	$1\,057,8_8$	$1\,057,1_0$
	E (eV)	$14\,360,_7$	$14\,350,_1$
	ΔE (eV)	1,0	1,3

(2) *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 162.
(3) *Physica*, 15, 1949, p. 351.
(4) *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 843.

La forme de la discontinuité L_{II} est représentée par la figure 2. En général elle paraît être la même que celle de L_{III}. De même pour la discontinuité L_{II}, on trouve deux maxima du côté des courtes longueurs d'onde. Ces maxima pour les alliages Au-Ag sont progressivement déplacés vers les petites énergies, tandis qu'ils sont déplacés vers les grandes énergies pour les alliages Au-Pd, par rapport à ceux du métal pur. Les distances de ces maxima dans la discontinuité L_{II} sont indiquées dans le tableau II en même temps que celles de L_{III}. Ces valeurs concordent assez bien, compte tenu de la précision de ces mesures.

TABLEAU II.

	L_{II}		L_{III}	
	d_1	d_2	d_1	d_2
Alliage D	6,5	18,5	8,9	17,8
» C	9,8	23,1	11,0	19,1
Au pur	11,6	27,8	12,8	24,5
Alliage A	14,5	34,0	16,1	29,7
» B	20,0	37,8	20,2	32,9

d_1, distance en électrons-volts entre le premier maximum et le point d'inflexion.
d_2, distance en électrons-volts entre le deuxième maximum et le point d'inflexion.

Les formes des discontinuités d'absorption que nous avons obtenues doivent être liées aux bandes de conductibilité et aux états extérieurs normalement inoccupés dans les solides. Une discussion générale de ces résultats sera publiée ultérieurement.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *La bande* OH *de l'hambergite*. Note (*) de Mlle **Anne-Marie Vergnoux**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude en radiations polarisées infrarouges d'un cristal d'hambergite Be_2BO_3OH avait permis d'en déterminer les biréfringences principales jusqu'à 2 μ et de montrer l'existence de nombreuses bandes d'absorption entre le visible et 13 μ (1). On a plus particulièrement repris l'étude, avec un meilleur pouvoir de résolution, du premier harmonique, situé à 1,47 μ, de la vibration de valence OH, avec des lames minces taillées suivant les plans de symétrie de ce cristal orthorhombique et en polarisant le vecteur électrique successivement suivant les trois directions, *a*, *b*, *c*, de la maille élémentaire.

Sur la figure 1 sont portées les valeurs des trois coefficients d'absorption correspondants en fonction des nombres d'ondes. On remarque l'existence de

(*) Séance du 30 janvier 1956.

(1) A. M. Vergnoux et F. Ginouvès, *Supplemento al Nuovo Cimento*, 9e série, **11** (en cours de publication).

bandes intenses à 6 800 et 6 570 cm^{-1}, de bandes plus faibles à 7 000, 6 680 et 6 450 cm^{-1} ; c'est à la vibration OH qu'il faut attribuer la bande de 6 800 cm^{-1} qui se montre particulièrement intense suivant la direction (c) et faible suivant les directions (a) et (b); les autres bandes et en particulier celle de 6 570 cm^{-1}, ne varient pas sensiblement d'intensité en passant d'une direction à l'autre; il s'agit d'harmoniques d'autres bandes du réseau.

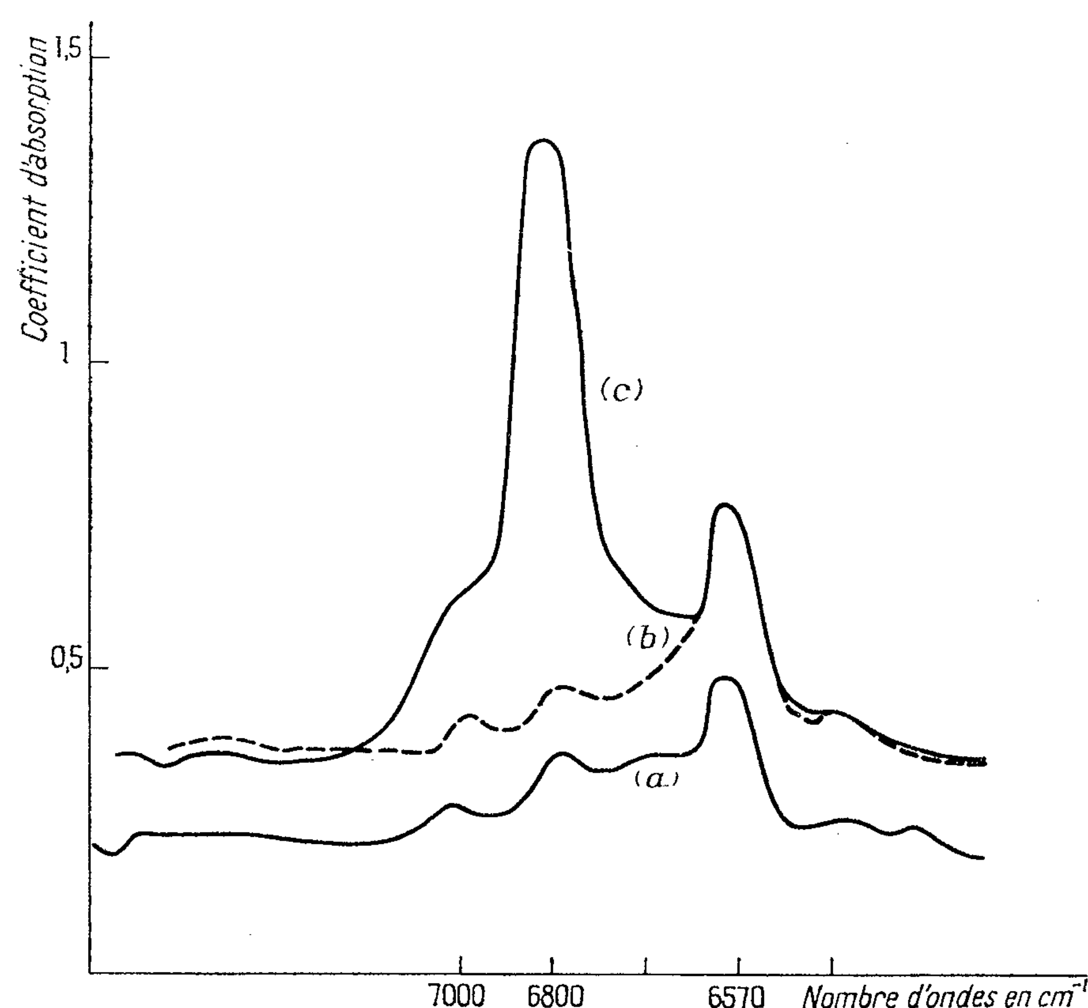


Fig. 1. — Position de l'hydrogène.

La bande OH se trouve déplacée et un peu élargie par rapport à celle d'un OH « libre » telle qu'on la trouve dans le mica par exemple; on en conclura à une liaison hydrogène dans le cristal, la direction de valence OH étant voisine de la direction (c).

Si l'aire $A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} K\, d\nu$ relative à cette bande est proportionnelle au carré du moment partiel relatif à la transition quantique considérée, on pourra déterminer les angles α_1 et α_2 que font avec (c) dans les plans (ac) et (bc) les projections de la direction OH dans ces plans

$$\operatorname{tg}\alpha_1 = \sqrt{\frac{A_a}{A_c}}, \qquad \operatorname{tg}\alpha_2 = \sqrt{\frac{A_b}{A_c}}.$$

On trouve

$$\alpha_1 = 15 \text{ degrés}, \qquad \alpha_2 = 16,5 \text{ degrés},$$

ce qui permet de situer, en première approximation tout au moins l'atome

d'hydrogène dans la maille, résultat que ne pouvait donner l'étude de la structure du cristal aux rayons X, faite par Zachariasen ([2]).

Admettant cette structure, l'hydrogène se trouvera placé comme l'indique le schéma de la figure 2 [projection sur le plan (ab), cotée suivant (c)]; les deux OH représentés sont structurellement équivalents, obtenus par symétrie

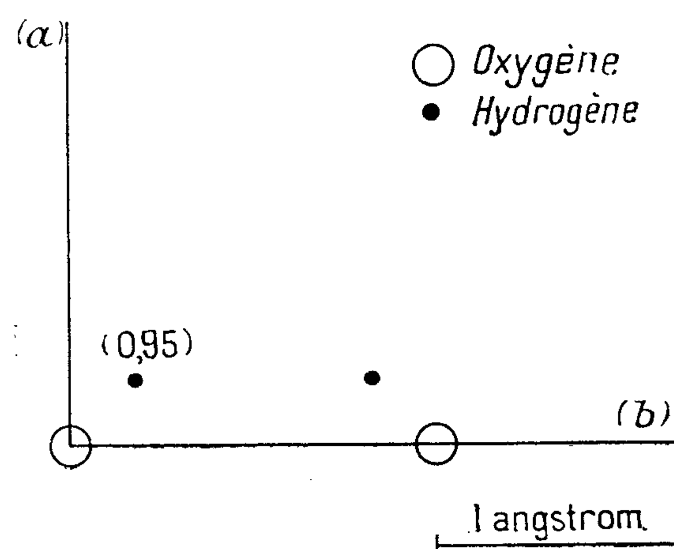


Fig. 2. — Coefficient d'absorption dans la région de 1,47 μ relatif à la bande OH de l'hambergite.

et glissement; chacun fait partie d'un tétraèdre BeO_4 qui est un des motifs de la maille. Les coordonnées de l'hydrogène par rapport à l'oxygène auquel il est attaché sont, suivant a, b, c,

$$x = 0,25 \text{ Å}, \qquad y = 0,27 \text{ Å}, \qquad z = 0,95 \text{ Å},$$

en prenant 1 angström comme distance O—H.

La liaison hydrogène se ferait grâce à l'atome d'oxygène du OH structurellement équivalent, situé à une distance de 2,7 Å seulement du premier, l'hydrogène étant situé un peu en dehors de la droite O—O.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Interprétation de désintégrations d'éléments légers par des tritons de* 0,9 MeV. Note (*) de Mme **Denyse Magnac-Valette**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne ici l'interprétation des spectres de désintégrations des isotopes du lithium, de l'oxygène et du carbone par des tritons d'énergie $\sim$0,9 MeV. La forme des continuum a été calculée en supposant que la décomposition des noyaux est isotrope.

Les expériences ont fait l'objet d'une publication expérimentale ([1]) présentant les spectres de désintégration à 90° du lithium 7, du lithium 6, de l'oxygène et du carbone par des tritons de 0,9 MeV environ.

([2]) *Z. Kristal*, 76, 1931, p. 289.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

([1]) R. Barjon, Magnac-Valette et J. Schmouker, *Comptes rendus*, 242, 1956 (à paraître).

Désintégration de ^7_3Li. — L'énergie incidente est de 0,84 ± 0,02 MeV. Les particules émises à 90° traversent une fenêtre de 9,8 μ d'Al. dont l'épaisseur a été étalonnée grâce à la réaction $^1_1H + ^7_3Li = ^4_2He + ^4_2He + 17,34$ MeV due à la présence de protons d'énergie 0,28 MeV dans le faisceau. Dans ces conditions, le lithium 7 peut donner lieu à trois réactions primaires : $^7_3Li(t, \alpha)^6_2He$, $^7_3Li(t, n)^9_4Be$ et $^7_3Li(t, ^5_2He)^5_2He$. Les seuls groupes monocinétiques observables sont ceux des particules α accompagnant la formation d'un noyau d'Hélium 6 excité ou non. Nous avons observé [*cf.* (1) en C, *fig.* I], la formation de ^6He fondamental avec un bilan de 9,79 ± 0,14 MeV. Le pic correspondant est assez mal défini en raison du faible rendement de la réaction et de la proximité du pic (B) dû à une contamination normale de la cible par l'oxygène $^{16}_8O + ^3_1H = ^4_2He + ^{15}_7N + 7,69$ MeV. Les deux pics interfèrent en B′. Par contre, la formation en (D) du premier état excité de ^6_2He est beaucoup plus nette. La valeur de l'excitation que nous trouvons (1,71 MeV) est la même que celle donnée par Allen et ses coll. (2) à 0,24 MeV seulement d'énergie incidente. Le rapport des rendements des réactions [1] $^7_3Li + ^3_1H = ^4_2He + ^6_2He + 9,79$ MeV et [2] $^7_3Li + ^3_1H = ^4_2He + ^6_2He^* + 8,08$ MeV est plus grand qu'à 0,24 MeV. La réaction donnant l'état excité de ^6_2He à 3,35 MeV trouvée par Allen pour des angles supérieurs à 90° serait visible en (F) mais le pic correspondant est statistiquement mal défini. Les sections efficaces différentielles σ_1 et σ_2 des réactions [1] et [2] peuvent être calculées à partir de σ_p, section efficace différentielle à 0,28 MeV et 90° de la réaction $^7_3Li(p, \alpha)^4_2He$ visible en (A) [*fig.* I (1)].

$\sigma_1 = 20\ \sigma_p$ et $\sigma_2 = 33\ \sigma_p$. Pour $\sigma_p = 0,80$ mbarn (3) on trouve $\sigma_1 = 16$ mbarns/std, $\sigma_2 = 26$ mbarns/std. Les réactions $^7_3Li(t, n)\ ^9_4Be^*$ [3], $^7_3Li(t, ^5_2He)\ ^5_2He^*$ [4] et $^7_3Li(t, ^4_2He)\ ^6_2He^*$ [5] donnent des continuum de particules α par décomposition de $^9_4Be^*$ ($^9_4Be^* = ^8_4Be^* + ^1_0n$, $^8_4Be^* = 2\alpha$), de $^6_2He^*$ ($^6_2He^* = ^5_2He + ^1_0n$) et de ^5_2He ($^5_2He = ^4_2He + ^1_0n$). Ces continuum commencent en (D). Afin d'être certains que le groupe (E) n'est pas dû à une contamination, nous avons fait une expérience dans les mêmes conditions mais avec cible épaisse de lithium. Dans ce cas, les réactions de contamination deviennent négligeables car elles ne sont pas excitées pour des énergies décroissant jusqu'à 0 MeV comme les désintégrations du lithium. Nous avons ainsi retrouvé les pics dus à la formation de ^6_2He. De plus, le groupe (E) est fortement accentué et subit pratiquement le même renforcement que les pics monocinétiques. Nous avons calculé la forme mathématique des continuum dans le cas où un noyau N_0 bombardé par une particule incidente P donne un noyau composé N_1 de vitesses v_{N_1}. Ce noyau se décompose en $N_2 + n_2$ et N_2 à son tour en $N_3 + n_3$. On observe les particules N_3 à 90° dans le système du Laboratoire. Soient v les vitesses dans ce système, v' dans celui du centre de gravite de N_1, v'' dans celui du centre de gravité de

(2) ALLEN, ALMQUIST, DEWAN et PAPPER, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 684.

(3) OSTROWSKY, BREIT et JOHNSON, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 28.

N_2. On trouve que la probabilité à 90° d'observer la particule N_3 avec l'énergie E est égale à

$$P_{(E)} = \text{valeur absolue de } \frac{2\frac{E}{N_3} + (v_{N_1})^2 + (v''_{N_3})^2 - (v'_{N_2})^2}{\left(2\frac{E}{N_3} + (v_{N_1})^2\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Les vitesses dans la formule sont données uniquement par les bilans et l'énergie incidente. Nous avons appliqué ceci à l'étude du continuum de la réaction [4] pour la formation de l'état fondamental de ${}^5_2He$ et pour l'état excité à 2,6 MeV encore controversé. Le continuum de ce dernier, s'il existe, est assez aplati dans la partie visible du spectre tandis que celui de l'état fondamental a une limite maximum à l'intérieur du groupe E. Les traces de E, au-delà de la limite de décomposition de ${}^5_2He$ peuvent donc s'expliquer par la contribution des états excités de ${}^8_4Be$ entre 3 et 7 MeV et aussi par celle d'états excités de ${}^6_2He$. La forte augmentation en G est due à la contribution de l'état excité de ${}^8_4Be$ à 3 MeV. Le compteur à neutrons qui enregistre la réaction ${}^7_3Li + {}^3_1H \rightarrow {}^9_4Be + {}^1_0n$ et ${}^7_3Li + {}^3_1H \rightarrow 2\alpha + 2n + 8{,}85$ MeV à laquelle aboutissent presque toutes les réactions citées précédemment sauf les réactions [1] et [2], indique une section efficace totale égale à 0,7 barns en accord avec les valeurs de Crews (4). Par comparaison avec les résultats donnés par la plaque, on voit que les réactions donnant des neutrons plus énergiques et des particules α de faible énergie sont favorisées.

Désintégration de ${}^6_3Li$. — L'énergie incidente est de 0,90 MeV ± 0,02 et la fenêtre est la même que dans le cas précédent. Le spectre est celui de la figure II (1). La seule réaction primaire observable dans la plaque est ${}^6_3Li + {}^3_1H = {}^5_2He + {}^4_2He$ [5]. Nous n'avons trouvé que l'état fondamental de ${}^5He$ qui donne le pic (C) [*fig.* II (1)] élargi par son propre continuum qui commence en D. Ce continuum tombant à zéro pour le minimum du spectre entre H et J déplace légèrement le sommet du pic (H) vers la droite, H étant dû à la réaction [2] due à une contamination par ${}^7Li$. Le pic (G) est dû à la même contamination et correspond à la réaction [1]. Le pic (F) représente le groupe monocinétique des α de la réaction ${}^{16}_8O + {}^3_1H = {}^4_2He + {}^{15}_7N$. Nous avons déterminé la valeur du bilan à 7,65 MeV ± 0,05 (par les masses 7,69). Le pic (J) (*fig.* II) correspond exactement au pic (E) (*fig.* I) mais étant, à la limite de la définition statistique, nous ne pouvons affirmer qu'ils correspondraient tous deux à la réaction ${}^7_3Li + {}^3_1H = {}^4_2He + {}^6_2He^\star$, ${}^6_2He$ étant excité à 2,9 MeV, niveau qui n'a jamais été trouvé. Le groupe monocinétique de la réaction [5] donnant ${}^5_2He^\star$ à 2,6 MeV n'est pas observé. Il devrait se trouver si ce niveau existe dans cette réaction (5) en E(*fig.* II).

---

(4) *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 100.

(5) P. Cüer et J. J. Jung, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1252.

Désintégration de $^{12}_{6}C$ [*fig.* III ([1])]. — L'énergie incidente est de 0,96 ± 0,02 MeV. Le groupe (A) constitué par de longs protons provient de la réaction de $^{12}_{6}C(t, p)^{14}_{6}C + 4,635$ MeV. Le parcours extrapolé corrigé indique un bilan de 4,64 ± 0,04 MeV. La section efficace différentielle à 90° pour $0 < E < 0,96$ MeV est de $1,3.10^{-5}$ barns/std. Si la réaction est isotrope, elle donne une section totale moyenne $\sigma = 2.10^{-4}$ barns compatible avec la limite trouvée par Cüer et Magnac par une autre méthode ([6]). Cette réaction n'avait jamais été mise en évidence sauf par une méthode chimique ([7]) qui ne distingue pas les niveaux auxquels on aboutit. La réaction donnant le premier état excité de ^{14}C à 6,10 MeV ([6]) donne des protons trop courts pour être observés ici.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Théorie de la relaxation par semi-rotations en résonance quadrupolaire.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons un cristal dont la molécule renferme par exemple un groupement $-CCl_3$. Le phénomène de semi-rotation consiste en ce que un atome de Cl saute aléatoirement d'une position à une autre ([1]). La résonance quadrupolaire des noyaux Cl se trouvera évidemment affectée par les semi-rotations du Cl. Nous montrons ici que ces semi-rotations constituent un mécanisme de relaxation extrêmement efficace.

1. Pour développer la théorie, nous adoptons le modèle simple suivant. Les noyaux, de moment quadrupolaire Q (dont on étudie la résonance quadrupolaire) sautent aléatoirement d'une position A à une position A′ et inversement. Les gradients de champ électrique en A et A′ sont de révolution, respectivement autour d'axes Oz et $O'z'$. On posera

$$\widehat{Oz, O'z'} = \beta. \tag{1}$$

Les hamiltoniens H_A et $H_{A'}$ relatifs aux deux sites A et A′, exprimés respectivement dans les axes $Oxyz$ et $O'x'y'z'$, sont

$$H_A = \frac{eQ\varphi_{zz}}{4I(2I-1)}[3I_z^2 - I^2], \qquad H_{A'} = \frac{eQ\varphi'_{z'z'}}{4I(2I-1)}[3I_{z'}^2 - I^2].$$

Nous supposons que les sites A et A′ sont identiques, ou tout au moins que

([6]) P. Cüer, D. Magnac-Valette et G. Baumann, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1880.

([7]) M. L. Pool, D. N. Kundu, P. E. Weiler et T. W. Donaven, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 305.

([1]) Ayant, *Thèse*, Paris 1954.

$|\varphi_{\beta\beta}-\varphi'_{\beta'\beta'}| \ll \varphi_{\beta\beta}$. Les états propres de H_A et $H_{A'}$ sont respectivement m, n, p, q, ... ; m', n', p', q', ... les fréquences cycliques correspondantes sont ω_{mn}, ... ; $\omega_{m'n'}$, ... Le temps moyen entre deux sauts est

$$\tau_c = \int_0^\infty t\eta(t)\,dt, \qquad \int_0^\infty \eta(t)\,dt = 1,$$

$\eta(t)\,dt$ étant la probabilité pour qu'un noyau ne saute pas durant l'intervalle $(0, t)$ et saute dans l'intervalle $(t, t+dt)$. Nous supposons que

$$(2) \qquad \tau_c \gg \omega_{mn}^{-1}.$$

On admet que la durée d'un saut est négligeable devant ω_{mn}^{-1}.

2. Comme nous l'avons montré dans un travail précédent [2], la méthode des probabilités de transition est inapplicable ici. Aussi étudierons-nous directement l'évolution des éléments diagonaux $(m|\rho(t)|m)$ et $(p'|\rho(t)|p')$ de la matrice de densité. Nous partons donc des conditions initiales $(m|\rho(0)|n)$ et $(p'|\rho(0)|q')$. Supposons qu'un premier saut ait lieu au temps t_1. Pour $t < t_1$,

$$(m|\rho(t)|n) = e^{i\omega_{nm}t}(m|\rho(0)|n).$$

On montre aisément que

$$|p') = \sum_{m=-1}^{1} D_{mp'}|m),$$

$D_{mp'}$, représentation irréductible de dimension $2I+1$ du groupe des rotations, est donnée par la formule de Wigner [3] (I est le spin)

$$(3) \quad D_{mp'} = D^I(0, \beta, 0)_{mp'} = \sum_\nu (-1)^\nu \frac{\sqrt{(I+p')!\,(I-p')!\,(I+m)!\,(I-m)!}}{(I-m-\nu)!\,(I+p'-\nu)!\,\nu!\,(\nu+m-p')!} \times \cos^{2I+p'-m-2\nu}\frac{\beta}{2}\sin^{2\nu+m-p'}\frac{\beta}{2}.$$

Ainsi, pour $t > t_1$,

$$(4) \qquad (p'|\rho(t)|q') = \sum_{m,n} D^*_{mp'} D_{nq'} e^{i[\omega_{nm}t_1+\omega_{q'p'}(t-t_1)]}(m|\rho(0)|n).$$

Si un second saut a lieu au temps t_1+t_2, on aura $(t > t_1+t_2)$:

$$(5) \quad (p|\rho(t)|p) = \sum_{\substack{mn\\ u'v'}} (D^{-1})^*_{u'p}(D^{-1})_{v'p} D^*_{mu'} D_{nv'} e^{i[\omega_{nm}t_1+\omega_{v'u'}t_2]}(m|\rho(0)|n), \quad \ldots.$$

Sur ces expressions (4), (5), ..., les moyennes doivent être effectuées sur les

---

[2] J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 454.
[3] E. WIGNER, *Gruppentheorie*, Vieweg, Braunschweig 1931, p. 180.

instants t_1, t_2, ... des divers sauts. Ainsi, le terme (5) devient

$$(6)\quad (p\,|\,\rho(t)\,|\,p) = \sum_{\substack{mn\\u'v'}} (\mathrm{D}^{-1})^{\star}_{u'p} (\mathrm{D}^{-1})_{v'p} \mathrm{D}^{\star}_{mu'} \mathrm{D}^{\star}_{nv'} (m\,|\,\rho(0)\,|\,n) \iint dt_1\, dt_2\, e^{i[\omega_{nm} t_1 + \omega_{v'u} t_2]} \eta(t_1)\, \eta(t_2)$$

$$\approx \sum_{mu'} |\,\mathrm{D}^{-1}_{u'p}\,|^2\, |\,\mathrm{D}_{mu'}\,|^2 (m\,|\,\rho(0)\,|\,m)$$

pour $t > \tau_c$ en vertu de (2). Introduisons une matrice M définie par

$$(7)\qquad \mathrm{M}_{kl} = |\,\mathrm{D}_{kl}|^2,$$

(3) permet de montrer que M est symétrique. Nous devons pondérer les diverses expressions (6) relatives à 1, 2, ..., n sauts par les probabilités $e^{-t/\tau_c}\, 1/n!\, (t/\tau_c)^n$ d'effectuer n sauts dans l'intervalle (o, t), puis prendre la moyenne sur les deux positions initiales A et A′, d'où finalement en sommant de $n = 0$ à ∞,

$$(p\,|\,\rho(t)\,|\,p) = e^{-\frac{t}{\tau_c}} \sum_m \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\tau_c}\right)^n (\mathrm{M}^n)_{pm} \right\} (m\,|\,\rho(0)\,|\,m)$$

ou

$$(8)\qquad (p\,|\,\rho(\tau_c)\,|\,p) = \frac{1}{e} \sum_m (e^{\mathrm{M}})_{pm} (m\,|\,\rho(0)\,|\,m).$$

3. Soient μ_k les valeurs propres de M, V_k les vecteurs propres correspondants. On a

$$\mathrm{V}_k(\tau_c) = \sum_p a_{kp} (p\,|\,\rho(\tau_c)\,|\,p) = e^{\mu_k - 1} \mathrm{V}_k(0),$$

d'où finalement

$$(p\,|\,\rho(t)\,|\,p) = \sum_k (a^{-1})_{pk} \mathrm{V}_k(t) = \sum_{k=1}^{2\mathrm{I}} (a^{-1})_{pk}\, e^{-(1-\mu_k)\frac{t}{\tau_c}} \mathrm{V}_k(0) + \frac{\text{Trace de } \rho}{2\mathrm{I}+1}.$$

On peut donc définir $2\mathrm{I}$ temps de relaxation T_k par

$$(9)\qquad \mathrm{T}_k = \frac{\tau_c}{1 - \mu_k} \qquad (k = 1, 2, \ldots, 2\mathrm{I}),$$

$\mu_k(\mathrm{I}, \beta)$ ne dépend que du spin et de β. $\mu_k(\mathrm{I}, 0) = 1$. Les temps T_k deviennent de l'ordre de τ_c dès que

$$|\,\beta\,| > \arccos \frac{\mathrm{I} - 1}{\mathrm{I}},$$

τ_c dépend de la température T

$$\tau_c(\mathrm{T}) = \lambda\, e^{\frac{\mathrm{W}}{k\mathrm{T}}}.$$

La variation très rapide des T_k en fonction de la température, qui en résulte, permettra de distinguer la relaxation par semi-rotations des autres mécanismes

de relaxation. Pratiquement, la relaxation par semi-rotations est prédominante dans un certain nombre de cristaux moléculaires, même à température assez basse.

4. Dans le cas général où les noyaux Q sautent entre l positions $A_1, A_2, \ldots, A_l$, (9) reste valable, mais les μ_k sont valeurs propres de

$$\mathfrak{M} = \frac{2}{l(l-1)} \sum_{i<j} M^{(ij)},$$

où la matrice $M^{(ij)}$ est la matrice M qui connecte les deux sites A_i et A_j

$$M^{(ij)}_{pq} = |D^{I}(0, \beta^{(ij)}, 0)_{pq}|^2.$$

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Effet de la pression sur la résonance quadrupolaire nucléaire de* ^{35}Cl *dans* Cl_2Hg. Note de MM. **Daniel Dautreppe** et **Bernard Dreyfus**, transmise par M. Louis Néel.

Mesure d'un effet de pression de 7,2 KHz/100 Kg/cm² et 5,1 KHz/100 Kg/cm² sur les raies des sites 1 et 2 respectivement. On sépare ainsi les contributions des effets statique et dynamique à la variation thermique.

Dans une étude précédente (1), nous avons montré l'influence de la pression sur la raie de résonance quadrupolaire de ^{35}Cl dans un cristal typiquement *moléculaire* : $p - Cl_2 - \varphi$. Le cas de Cl_2Hg est assez différent. Il est possible de distinguer dans le cristal des molécules Cl—Hg—Cl bien différenciées, presque linéaires et assez peu différentes des molécules gazeuses (2), (3). Ceci, joint à la faible valeur de la chaleur de sublimation (10 K.cal/mole à comparer à la chaleur de formation de la molécule 110 K.cal/mole) rapproche assez ce corps des composés moléculaires. Néanmoins, les effets « cristallins » (interactions intermoléculaires) sont assez forts pour provoquer l'apparition de deux sites différents, pour lesquels les longueurs des liaisons Hg—Cl diffèrent de 1,7 %. Ces effets cristallins peuvent s'interpréter par une faible hybridation de la liaison Hg—Cl d'un chlore au profit d'atomes proches voisins. Une pression hydrostatique modifiant les distances des atomes du cristal agira sur cette hybridation. Il en résulte une nouvelle cause de variation du couplage quadrupolaire, dont l'ordre de grandeur et même le sens sont difficiles à prévoir théoriquement.

La résonance du chlore dans $HgCl_2$ a été étudiée par M. Buyle-Bodin et A. Monfils (4), en fonction de la température. Ces auteurs ont observé deux raies de résonance correspondant aux deux sites cristallins.

(1) D. Dautreppe et B. Dreyfus, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 795.
(2) *Strukturbericht*, Vol. III, p. 23.
(3) H. G. Dehmelt, H. G. Robinson et W. Gordy, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 480.
(4) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1157.

En utilisant la technique précédemment décrite ([1]), nons avons étudié l'effet en fonction de la pression, à température ordinaire. L'échantillon était utilisé sous forme de poudre en suspension dans l'huile. Jusqu'à la pression maximum exercée (800 Kg/cm^2) la variation est linéaire.

Le meilleur contact thermique diminuant la dispersion des températures, due à la compression adiabatique, nous n'avons observé aucune réduction de l'intensité de la raie.

Résultats des mesures :

$$\text{Raie } \nu_{Q_1}(22{,}07\ \text{MHz}) : \left(\frac{d\nu_{Q_1}}{dP}\right)_T = -7{,}2\ \text{KHz}/100\ \text{Kgcm}^{-2},$$

$$\text{Raie } \nu_{Q_2}(22{,}26\ \text{MHz}) : \left(\frac{d\nu_{Q_2}}{dP}\right)_T = -5{,}1\ \text{KHz}/100\ \text{Kgcm}^{-2}.$$

Il en résulte une *diminution* de la fréquence quand la pression croît, contrairement au cas de $p - Cl_2 - \varphi$.

Si l'on suppose pour simplifier, que l'état du cristal est suffisamment bien décrit par deux paramètres seulement : la température T et le volume spécifique V; on peut poser :

$$\nu_{Q_1} = f_1(V, T) \qquad \nu_{Q_2} = f_2(V, T).$$

Par dérivation on fait apparaître les coefficients expérimentaux de variation avec la température ou la pression :

$$\left(\frac{d\nu_{Q_1}}{dT}\right)_P = \frac{\partial f_1}{\partial V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P + \frac{\partial f_1}{\partial T} = A_1 + B_1,$$

$$\left(\frac{d\nu_{Q_1}}{dP}\right)_T = \frac{\partial f_1}{\partial V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T \qquad \text{(mêmes relations avec l'indice 2).}$$

Les termes B correspondent à l'effet thermique à volume constant; c'est un effet purement *dynamique*. Les termes A contiennent deux effets physiques différents : un effet *dynamique* par l'intermédiaire de la variation des fréquences Raman avec le volume (comme dans $p - Cl_2 - \varphi$ (1)), et un effet purement *statique* dû à la variation du couplage quadrupolaire avec l'hybridation des liaisons. (En réalité ces deux effets sont deux aspects de la modification des fonctions d'onde dans le cristal.)

Pour séparer les termes A des termes B, nous ferons l'hypothèse $B_1 = B_2$. Pour justifier cette hypothèse, remarquons que les longueurs des liaisons sont les mêmes à 1,7 % près, et qu'aux températures considérées la molécule pivote d'une manière pratiquement *rigide*. En effet la plus basse des fréquences Raman externes (73 cm^{-1}) ([5]) a une température caractéristique de 105°K, tandis que les fréquences de torsion ($\sim$ 300 cm^{-1}) sont probablement peu

---

([5]) KRISHMA RAO, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 14 A, 1941, p. 521.

excitées. D'ailleurs B ainsi calculé vaut : — 4,97 KHz|°C, et dans l'hypothèse d'un pivotement à la fréquence 73 cm^{-1} on trouve :

$$\left(\frac{d\nu_Q}{dT}\right)_P = -\frac{3}{2}\frac{\nu_Q k}{4\pi^2\nu^2\Theta} = -4\,\text{KHz}/°\text{C}, \qquad \text{avec} \quad \nu = 73 \times 3.10^{10}\,\text{Hz};$$

θ, moment d'inertie autour de Hg; k, constante de Boltzmann.

Des relations précédentes on tire également le rapport des coefficients de dilatation et de compressibilité : $\alpha/\chi = 3{,}6\ 10^7$ c. g. s., valeur très raisonnable que l'on ne peut malheureusement pas confronter avec les mesures directes de α et χ introuvables dans la littérature.

Si l'on admet que les fréquences Raman externes croissent avec la pression (comme dans $p - Cl_2 - \varphi$), l'effet *statique* est encore plus grand en valeur absolue que l'effet mesuré. Quant au sens de cet effet statique, il est assez normal de penser que l'hybridation de la liaison principale au profit des voisins augmente quand le cristal se contracte et que par suite le gradient diminue [6].

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes de formation des complexes du cadmium et de l'iode*. Note de Mlles **Marguerite Quintin** et **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Titrage potentiométrique d'une solution de nitrate de cadmium par une solution d'iodure de potassium à l'aide d'une électrode Ag.AgI. A partir de la courbe de formation, calcul des constantes apparentes successives de CdI^+, CdI_2, CdI_3^- et $CdI_4^=$ qui sont $pk'_1 = -1{,}78$, $pk'_2 = -0{,}89$, $pk'_3 = -1{,}49$, $pk'_4 = -1{,}47$ valeurs très voisines si l'on tient compte qu'il s'agit de constantes apparentes.

Nous avons montré, par titrage conductimétrique [1], que l'ion cadmium donne avec l'iode les quatre formes théoriquement possibles : CdI^+, CdI_2, CdI_3^- et $CdI_4^=$.

Si l'on désigne par $\bar{n}$ le nombre moyen d'atomes d'iode fixés par atome de cadmium et par (I^-) la concentration des ions I^- libres dans la solution, les quatre constantes de stabilité peuvent être déterminées à partir de la courbe : $\bar{n} = f[-\log(I^-)]$, dite courbe de formation [2].

A V cm^3 d'une solution $Cd(NO_3)_2$, a, on ajoute progressivement $x\,cm^3$ d'une solution KI, b, toutes deux étant faites en présence d'une même quantité élevée ($c \gg a$ et b) d'un sel non complexant, de façon à assurer la constance de la force ionique au cours du titrage.

Le potentiel E_{Ag} d'une électrode Ag, AgI [3] plongeant dans la solution à

[6] C. H. Townes et B. P. Dailey, *Jour. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 35.

[1] *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 301.

[2] J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in aqueous solution*, Copenhague 1941.

[3] Méthode de préparation analogue à celle utilisée par AA. Noyes et J. H. Ellis, (*J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1917, p., 2532), pour Ag/AgCl.

étudier est mesuré à 25° et à 0,1 millivolt près par rapport à une électrode au calomel, KCl saturé, en utilisant une jonction $NaNO_3$. 3 M. D'autre part, on mesure le potentiel E'_{Ag} correspondant à la même addition x cm³ KI, b à V cm³ d'une solution ne contenant pas de cadmium, mais seulement le sel non complexant de concentration c.

On constate que E'_{Ag} varie linéairement avec $\log x$, c'est-à-dire avec la concentration des ions I^-, et que la pente de la droite est rigoureusement égale à 2,303 RT/$\mathcal{F}$. Donc le potentiel de diffusion à la jonction liquide est, dans ce cas, constant (ou nul). Il est très probable que, pour une même valeur de x, les deux potentiels de diffusion correspondant aux mesures E_{Ag} et E'_{Ag} sont égaux. Par conséquent la concentration (I^-) des ions I^- libres peut être calculée par :

$$E'_{Ag} - E_{Ag} = \frac{2,303\,RT}{\mathcal{F}} \log \frac{(I^-)}{bx}$$

Le tableau ci-dessous donne quelques-uns des résultats obtenus pour une série de mesures.

Titrage à 25°C de 50 cm³ *de* $Cd(NO_3)_2$ 0.02 M *par* x cm³ KI 1.60 M.
(solutions faites toutes deux dans $NaNO_3$ 3 M)

x.	$\frac{E'_{Ag}}{2,3\,RT/\mathcal{F}}$.	$\frac{E_{Ag}}{2,3\,RT/\mathcal{F}}$.	(I^-) (10^{-3} M).	(I) combiné (10^{-3} M).	$\bar{n}$.
0,25	4,252	3,928	3,4	4,2	0,21
0,50	4,557	4,252	8,8	8,0	0,40
1,00	4,832	4,574	16,2	15,1	0,77
1,50	5,035	4,758	24,6	22,0	1,13
2,00	5,142	4,872	33,0	31,6	1,65
2,50	5,239	4,975	41,5	34,7	1,82
4,00	5,424	5,173	66,5	52,0	2,82
5,00	5,512	5,288	86,8	58,6	3,22
6,00	5,586	5,393	109,9	61,5	3,44
7,00	5,646	5,480	134,1	62,4	3,56
10,00	5,778	5,664	205,1	61,6	3,69
16,18	6,055	5,976	333,2	58,0	3,84
26,26	6,093	6,052	500,8	51,1	3,89

La courbe de formation est une courbe en S qui n'est pas tout à fait symétrique. On a, en son point milieu, c'est-à-dire pour $\bar{n} = 2$:

$$\log(I^-) = -1,342 \quad \frac{d\bar{n}}{d\log(I^-)} = 4,35.$$

La constante moyenne du système et le facteur de dispersion, définis par J. Bjerrum, obtenus à partir de ces valeurs (soient respectivement —1,342 et 0,665) permettent de calculer une valeur approchée des quatre constantes successives de formation :

$$pk'_1 = -1,413, \quad pk'_2 = -1,341, \quad pk'_3 = -1,363, \quad pk'_4 = -1,24.$$

En utilisant ces valeurs comme point de départ et en appliquant à quatre points ($\bar{n} = 0,5$, $1,5$, $2,5$ et $3,5$), la relation

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)k'_1(\mathrm{I}^-) + (\bar{n} - 2)k'_1 k'_2(\mathrm{I}^-)^2 + (\bar{n} - 3)k'_1 k'_2 k'_3(\mathrm{I}^-)^3 + (\bar{n} - 4)k'_1 k'_2 k'_3 k'_4(\mathrm{I}^-)^4 = 0$$

qui représente l'équation de la courbe, on obtient après de nombreuses approximations successives les valeurs correctes suivantes :

$$pk'_1 = -1,78, \qquad pk'_2 = -0,89, \qquad pk'_3 = -1,49, \qquad pk'_4 = -1,47.$$

Ce qui montre que, compte tenu du fait qu'il s'agit de constantes apparentes, les énergies de liaison des quatre covalences du cadmium sont assez voisines.

RADIOCHIMIE. — *Utilisation à des fins analytiques des réactions nucléaires d, n et d, α sur quelques éléments légers.* Note de M. **Pierre Süe**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La plupart des dosages de traces, réalisables à l'aide des radioéléments, font appel à la réaction nucléaire $n\gamma$. Malheureusement pour les éléments de Z faible ce type de réaction ne convient pas car lorsqu'il y a formation d'un atome radioactif sa période est ou beaucoup trop longue ou très courte.

En utilisant des deutons nous avons pu, ainsi que divers auteurs [1], réaliser par la réaction (d, n) un dosage très sensible du carbone dans les métaux. Dans ces conditions on obtient un radioazote ^{13}N dont la période de 10 mn est suffisante pour procéder à sa séparation chimique et à sa mesure précise. Rappelons que nous avons ainsi dosé avec certitude 0,0001 % soit 1 ppm de carbone dans le fer et l'aluminium de haute pureté.

Ces résultats nous ont incités à examiner si d'autres réactions nucléaires réalisées par deutons auraient des rendements suffisants pour permettre d'envisager le dosage de traces. Des mesures comparatives furent alors entreprises, sur divers éléments, avec le cyclotron du Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France.

Les sels étudiés sont réduits en poudre et comprimés en pastilles de 17 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur, valeur bien supérieure à celle du parcours des deutons qui n'est que de l'ordre de 0,1 mm. On choisit toujours un sel de potassium et l'activité du radiopotassium formé permet de comparer, pour plusieurs irradiations, les intensités du faisceau. Les pastilles sont placées à l'extérieur, dans le faisceau de deutons, à 13 cm de la fenêtre.

Après irradiation les cibles sont homogénéisées et la poudre est mesurée

---

(1) En particulier I. Curie, *J. Phys. Rad.*, 13, 11, 1952, p. 497 et Ph. Albert, G. Chaudron et P. Süe, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, p. 97.

soit directement, soit traitée chimiquement pour séparer le radioélément. En particulier on précipite ^{30}P en $PO_4Am\,Mg, 6\,H_2O$, ^{34}Cl en AgCl, et ^{38}K en ClO_3K.

Comme les activités obtenues sont très importantes, les mesures ne peuvent être faites que sur des quantités de matière de l'ordre du microgramme que l'on détermine au moyen de l'activité du radiopotassium.

Les activités mesurées sont toutes calculées pour une même activité en ^{42}K et pour un temps d'irradiation correspondant à la saturation, c'est-à-dire à la quantité maximum de radioélément qui peut se former.

Le tableau suivant indique les quantités détectables en microgrammes de divers éléments.

Substance irradiée.	Élément à doser.	Réaction nucléaire.	Période du radioélément (mn).	Activité de 1 μg d'élément à saturation (imp/mn).	Quantité détectable (μg).
$B_2O_4K_2$	B	$^{11}_{5}B(d,n)\,^{11}_{6}C$	$^{11}_{6}C = 20,5$	1 100	0,5
	O	$^{16}_{8}O(d,n)\,^{17}_{9}F$	$^{17}_{9}F = 1,1$	5 500	1
KCN	N	$^{14}_{7}N(d,n)\,^{15}_{8}O$	$^{15}_{8}O = 2,1$	1 600	1
SO_4K_2	S	$^{32}_{16}S(d,\alpha)\,^{30}_{15}P$	$^{30}_{15}P = 2,55$	400	10
		$^{33}_{16}S(d,n)\,^{34}_{17}Cl$	$^{34}_{17}Cl = 33$	4	trop grande
$(NO_3)_2Ca + NO_3K$	Ca	$^{36}_{20}Ca(d,\alpha)\,^{38}_{19}K$	$^{38}_{19}K = 7,7$	4	»

On constate que pour le bore, l'oxygène et l'azote les réactions (d, n) se font avec un rendement élevé qui permet d'envisager les microdosages. Pour le soufre la réaction $d\alpha$ peut aussi être retenue alors que pour le calcium elle ne présente pas d'intérêt.

Les valeurs observées ici pourront être bien améliorées soit en se rapprochant de la fenêtre soit même en travaillant en faisceau intérieur.

Nous avons déjà commencé l'étude analytique du bore, et la possibilité de séparer ^{11}C sous forme de gaz carbonique pur assure une spécificité au dosage dont la limite est de 0,1 μ, valeur qui peut encore être abaissée.

CHIMIE COLLOÏDALE. — *Étude de l'effet électrovisqueux. Variation de* K *avec l'addition d'électrolyte*. Note de MM. **Jean-Baptiste Donnet** et **Pierre Marguier**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Dans deux précédentes Notes [1] nous avons étudié le comportement d'un hydrosol de noir de carbone constitué en première approximation par des particules sphériques rigides [2] électriquement chargées. Les sols aqueux de

(1) J.-B. Donnet et P. Marguier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1519; P. Marguier et J.-B. Donnet, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1038.

(2) J. B. Donnet, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 390.

noir de carbone sont préparés par oxydation du noir à l'hypochlorite et nous avons pu vérifier que ce traitement crée des groupements superficiels COOH chimiquement dosables à l'acétate de calcium ([3]), ces groupements sont à notre avis responsables de la charge des particules qui se comportent en solution aqueuse comme des macroanions.

La viscosité des hydrosols est exprimée par la constante K de la loi d'Einstein : $\eta_r = 1 + K\varphi$ où η_r désigne la viscosité relative de la solution dont la concentration en volume est φ. Le calcul de φ utilise la densité des particules d et dans nos précédentes Notes nous avions admis $d = 1,63$. En fait une mesure soignée de d nous a donné $d = 1,86$, valeur qui concorde mieux avec celle trouvée par d'autres auteurs ([4]). Avec $d = 1,86$ la viscosité de l'hydrosol sans additions, tel qu'il a été étudié précédemment, est $K = 8,4$.

Nous avons soumis ce sol à une purification par électrodialyse et électrodécantation; cette purification augmente beaucoup la viscosité qui peut atteindre $K = 15,9$ valeur assez sensible à la pureté de l'eau bidistillée et, semble-t-il aussi, aux conditions de l'électrodialyse, K purifié ayant varié entre 12,8 et 15,9. Tous les éléments qui suivent ont été obtenus avec un sol purifié pour lequel $K = 15,9$.

Si l'on ajoute à ce sol des quantités croissantes de potasse la viscosité du sol prend les valeurs données dans le tableau, la valeur $K \sim 8$ à 9 semblant être une limite. On remarque d'autre part, que quelle que soit la quantité de potasse ajoutée le sol ne manifeste aucune tendance à la floculation, phénomène observé pour la première fois à notre connaissance.

Concentration du milieu dispersant en KOH (Mole par litre).	K mesuré.	K calculé.	Q calculé.
0	15,9	–	1 360
$1,17.10^{-3}$	15,7	15,7	1 030
$2,32.10^{-3}$	14,1	10,5	1 240
3,49 »	12,7	6,3	1 680
4,55 »	10,0	4,4	2 040
5,56 »	9,5	4,4	1 980
6,26 »	9,4	4,3	2 040
7,52 »	8,8	4,3	1 980

La théorie de F. Booth ([5]) permet de calculer *a priori* la viscosité d'une solution de particules chargées dont on connaît la charge, la constante diélectrique du solvant et la concentration ionique totale.

La charge moyenne Q (nombre de charges élémentaires) portée par les

([3]) M. Lüdtke, *Biochem. Zeit.*, **268**, 1943, p. 372.

([4]) R. P. Rossman et W. R. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1943, p. 972.

([5]) *Proc. Roy. Soc. of London*, **203**, 1950, p. 533.

particules n'est pas connue dans nos expériences et nous avons supposé tout d'abord que Q demeure inchangé tout au long des expériences; on a alors tiré Q du premier point expérimental $K = 15,7$ et calculé pour chaque expérience K d'après la théorie de Booth; on voit dans le tableau que les résultats ne concordent pas avec l'expérience.

Il nous semble probable que l'addition de potasse a pour effet de dissocier de plus en plus les groupements COOH ce qui devrait provoquer une augmentation de Q. Q calculé pour chaque point expérimental, à l'aide de la formule de Booth, augmente effectivement à l'exception d'une diminution initiale non expliquée. C'est sans doute cette augmentation de charge qui s'oppose à la floculation lorsque l'on augmente la concentration en électrolyte.

La charge initiale moyenne par particule calculée à partir du dosage des groupements COOH et du pH de la solution aqueuse purifiée, en supposant que l'on a affaire à un acide faible, est trouvée égale à 855 charges élémentaires, le nombre de groupements moyens COOH par particule étant trouvé de l'ordre de 6 600.

La concordance de Q calculée à partir des mesures de viscosité et calculée à partir des mesures de pH et du dosage chimique est très satisfaisante, par contre il apparaît difficilement explicable qu'en solution alcaline la charge semble tendre vers une limite correspondant sensiblement au tiers du nombre des groupements COOH présents.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition thermique de quelques sels d'aluminium.* Note de MM. **Boris Imelik**, **Michel Vital Mathieu** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Des expériences antérieures nous avaient montré que les gels d'alumine obtenus à pH 5,1 par action de l'ammoniaque sur une solution de nitrate d'aluminium, donnent par dissociation thermique des solides de texture poreuse très peu développée, inférieure même à celle qu'on peut obtenir en calcinant des sels d'aluminium purs (1). Comme les gels d'alumine obtenus à faible pH de précipitation contiennent toujours une quantité notable d'anions, il était intéressant d'étudier avec plus de précision les évolutions de structure et de texture que provoque un traitement thermique des sels d'aluminium usuels : nitrate, chlorure et sulfate. Afin de nous rapprocher du protocole de nos prédécesseurs (2), (3), les sels d'aluminium

(1) B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre et S. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 651.

(2) N. Parravano et O. Onotato, *Atti Ac. Lincei*, 10, 1928, p. 475; N. Parravano et G. Malquori, *Atti II Congr. Nat. Chim. Pur. et Appl.*, 1926, p. 1131.

(3) R. Fricke et K. Jockers, *Z. Ang. Allg. Chem.*, 262, 1950, p. 1.

ont été brutalement portés à la température désirée et maintenus 15 h à cette température. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I, où à titre de comparaison figurent aussi quelques données pour le nitrate d'aluminium traité en montée infiniment lente de la température. Le solide obtenu à partir du sulfate d'aluminium ne présente qu'une faible surface spécifique quelle que soit la température de décomposition. Cela ne saurait surprendre, car ce sel se déshydrate entre 100 et 345° C, puis le sel anhydre cristallisé reste stable jusqu'à 600° C environ, comme l'avaient constaté Fricke et Jockers ([3]). A partir de 600° C, le sel anhydre se décompose en alumine η relativement bien cristallisée.

Le chlorure est beaucoup moins stable. Dans les conditions de chauffage précisées plus haut, un commencement de décomposition est observable dès 200° C. Il possède alors une surface spécifique appréciable qui augmente d'abord avec la température et se maintient jusqu'à 700° C environ. Le nitrate qui se décompose déjà à partir de 100° C, donne un solide de surface beaucoup plus importante en chauffage brutal que si on le décompose très lentement (paliers isothermes). Il est important de signaler ce comportement particulier, car toutes les études effectuées jusqu'ici sur divers solides ont toujours abouti à la conclusion inverse : c'est le traitement en montée de température infiniment lente qui donne généralement des solides poreux de texture la plus développée et la plus stable ([4]). La structure des produits de décomposition des sels d'aluminium, plus particulièrement les produits de décomposition du chlorure et du nitrate, avait déjà été étudiée. Les résultats de Parravano et ses collaborateurs ([5]) étant contradictoires, Fricke et Jockers ([3]) ont repris l'étude de ces composés et constaté qu'il y a formation d'une phase amorphe qui semble rester stable jusqu'à 500° C environ. Nos propres examens des mêmes produits montrent que si l'alumine obtenue par la décomposition d'un chlorhydrate d'aluminium est très peu organisée, il est possible cependant d'en donner une description plus précise. Les clichés de diffraction des rayons X sont caractérisés par un voile continu allant du centre du diagramme jusqu'à un angle de Bragg correspondant à une équidistance de 2,6 Å environ. Le voile ainsi défini n'est cependant pas entièrement continu et l'on peut distinguer suivant le cas, une bande d'intensité un peu plus élevée à partir de 4 Å environ. La largeur de cette bande ainsi que son intensité semblent varier avec le mode de chauffage comme avec le produit de départ. On distingue ensuite une raie relativement forte à 2,2 Å environ, puis une bande très large et souvent très faible à 1,4 Å environ. L'aspect de ces éléments de diagramme et notamment la bande à 1,4 Å dépendent

([4]) M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin et M. Petitjean, *Angew. Chem.*, 65, 1953, p. 549.

([5]) Tran-Huu-The, *Thèse*, Lyon, 1955, p. 71.

aussi du mode de traitement thermique et du produit de départ. D'une manière générale, le phénomène de diffraction à 1,4 Å est très faible pour les produits obtenus à basse température et peut même passer inaperçu. Au fur et à mesure que l'on prolonge la durée de chauffage ou qu'on augmente la température, l'intensité de cette bande devient plus forte. Elle est généralement bien décelable à partir de 300 à 400° C environ. Au cours des traitements ultérieurs, elle se rétrécit tout en s'accentuant et à 550° C, en chauffage par paliers successifs de température, cette phase amorphe se décompose en un mélange d'alumine η et d'alumine χ.

La phase amorphe ainsi définie ne s'observe pas uniquement pour les produits de décomposition du chlorhydrate d'aluminium. On peut l'obtenir également au cours de la dissociation thermique de gels d'alumine précipités à faible pH. En ce qui concerne ces gels, l'existence de cette phase amorphe est plus ou moins éphémère et dépend du degré de purification du gel. Mais il est important de signaler que l'alumine anhydre résultant de la décomposition des gels d'alumine obtenus par dissociation du méthylate d'aluminium ([1]) est constituée par une phase amorphe identique.

La stabilité thermique de la phase amorphe varie avec l'origine de la préparation. Dans le cas de gels obtenus à faible pH de précipitation, elle n'est stable que dans un domaine de température limité et se décompose à 300° C environ en alumine anhydre donnant lieu à un accident séparant deux domaines endothermiques dans les courbes d'analyse thermique différentielle ([5]). Autant qu'on puisse en juger d'après les clichés de rayons X comportant un voile étendu et intense, ses produits de décomposition sont l'alumine χ et l'alumine η, dont la première existant en faible quantité disparaît rapidement aux températures élevées. A 600° C on n'observe que l'alumine η dont l'état de cristallisation s'améliore progressivement pour aboutir à l'alumine θ à partir de 700° C environ. La décomposition de cette phase peu organisée se fait d'une manière analogue si elle est obtenue à partir du nitrate d'aluminium. Par contre, elle est beaucoup plus stable si le solide de départ est le chlorure d'aluminium ou un gel préparé par dissociation du méthylate d'aluminium. Dans ces cas, elle ne se décompose en alumine η qu'à partir de 500 à 600° C. Pour un gel préparé à partir du méthylate d'aluminium, la décomposition de cette phase amorphe suivie par la technique d'analyse thermique différentielle se signale par un pic exothermique bien prononcé ([6]).

On peut donc conclure que des phases amorphes dont la structure semble être identique, accusent une stabilité thermique très différente selon l'origine de la préparation. On ne saurait donc prétendre sans une analyse fine de la structure, qu'elles soient rigoureusement identiques. Toutefois,

---

([6]) TRAN-HUU-THE, *Thèse*, Lyon, 1955, p. 73.

un rapprochement des résultats obtenus se révèle utile en permettant de dégager de telles analogies et ainsi de préciser la direction des nouvelles recherches à entreprendre.

Température (°C).	S(m²/g) sulfate.	S(m²/g) chlorure.	S(m²/g) nitrate. Chauffage rapide.	S(m²/g) nitrate. Chauffage par paliers isothermes.
400.........	25	80	100	60
500.........	25	110	135	60
600.........	25	160	160	–
700.........	20	160	170	–

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la position du domaine du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène.* Note (*) de MM. **Jacques Aubry** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le domaine du protoxyde de fer déterminé par trois méthodes différentes (analyse chimique, réaction par voie solide, conductivité électrique) est compris entre les deux limites $Fe_{0,946}O_1$ et $Fe_{0,875}O_1$.

Nous avons étudié dans une précédente Note les variations de la composition chimique du protoxyde de fer non stœchiométrique en équilibre au-dessus de 570° dans un mélange H_2—H_2O de composition constante ([1]).

Afin de compléter les résultats obtenus par analyse chimique nous avons déterminé par d'autres méthodes les limites du domaine de l'oxyde ferreux.

La composition du protoxyde en équilibre avec le fer métal a été étudié au moyen de la réaction par voie solide sous vide d'oxydes de fer (oxyde ferrique, magnétite ou protoxyde riche en oxygène), sur du fer métal en excès.

Un mélange intime d'oxyde de fer et de fer est placé dans un tube de silice de 2 mm de diamètre. Le tube, débarrassé des gaz adsorbés puis scellé, est porté à huit températures comprises entre 711 et 900° jusqu'à réaction complète, puis trempé.

Le mélange d'oxyde ferreux et de fer est analysé par la méthode chimique du dosage du fer sous ses trois états par traitement par une solution d'argento-sulfocyanure d'ammonium qui permet d'éliminer sélectivement le fer sans altérer les oxydes ([2]), ([7]).

La composition limite côté fer de l'oxyde ferreux préparé par réaction par voie solide est identique à celle déterminée par préparation dans un mélange gazeux H_2—H_2O.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

([1]) J. Aubry et F. Marion, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1770.

([2]) J. Aubry et F. Marion, *Congrès international Chimie industrielle*, 1954, Groupe IV, section 12, n° 50.

L'identité des résultats obtenus par les deux méthodes est confirmée par mesure du paramètre cristallin par la méthode en retour de J. Benard ([3]).

Le protoxyde de fer solide, le plus riche en fer, correspond à la formule $Fe_{0,946}O_1$ (paramètre 4,310 Å, unités absolues).

De nombreux auteurs ([1]), ([4]) ont constaté que le protoxyde de fer en équilibre avec des mélanges gazeux H_2—H_2O riches en eau contient, une fois ramené à température ordinaire, une certaine quantité de magnétite.

Étant donné qu'aucune trempe si rapide soit-elle ne permet d'isoler une phase unique de protoxyde, nous avons calculé la composition de l'oxyde ferreux riche en oxygène sans le sortir de son domaine d'équilibre par mesure des variations de sa conductivité électrique.

A température constante, la variation de la conductivité de l'oxyde de formule $Fe_{(1-x)}O_1$ est donnée par la relation $C = Kx$ (K = const.) ([5]).

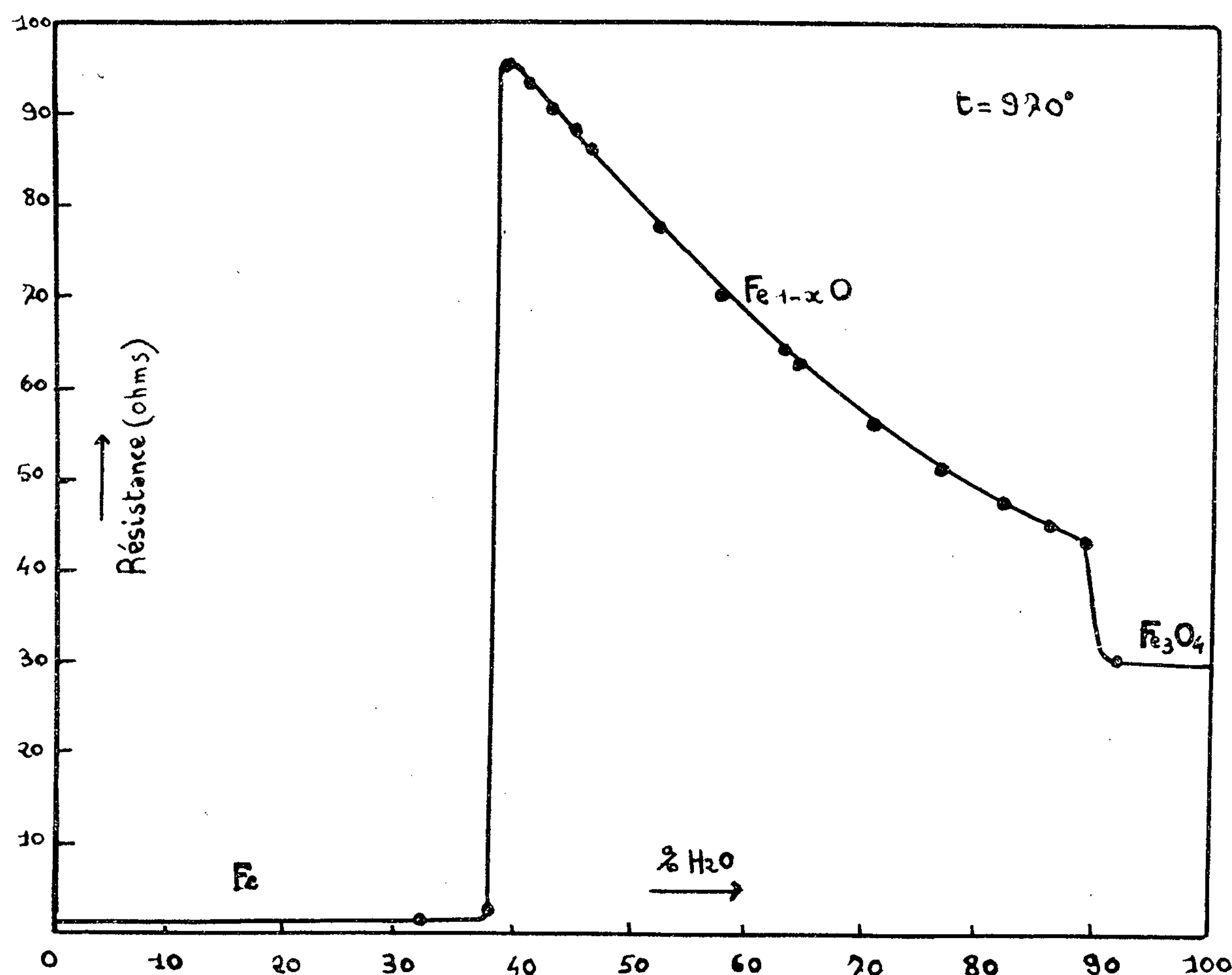


Fig. 1. — Variation de la résistance d'un fil de protoxyde de fer à 970° en fonction du pour-cent en eau.

Inversement la valeur de la conductivité permet de calculer x. La constante K est calculée à partir de mesures faites sur le même fil, à la même température

---

([3]) *Ann. Chim.*, 12, 1939, p. 5.

([4]) G. Chaudron et J. Benard, *Coll. Int. Réact. état solide*, 1948, p. 88.

([5]) J. Aubry et F. Marion, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1778.

dans la zone où l'on obtient par trempe un protoxyde monophasé dont on connaît avec certitude la composition [région définie par $P_{H_2O}/P_{H_2} < 4$ (¹)].

Nous avons suivi les variations de résistance de fils de protoxyde de fer préparés à 14 températures différentes comprises entre 630 et 1230°.

A chaque température nous avons obtenu une courbe représentant les variations de la résistance en fonction de la composition du mélange gazeux (*fig.* 1).

La méthode permet de suivre de manière continue les variations de composition chimique de l'oxyde ferreux et de déterminer avec précision la limite côté oxygène qui correspond à l'oxyde de formule $Fe_{0,875}O$.

On détermine en outre à chaque température, le rapport P_{H_2O}/P_{H_2} pour lequel deux phases solides sont en équilibre, ce qui permet de retrouver les résultats de G. Chaudron (⁶).

On constate (*fig.* 2) qu'au-dessus de 1000° le domaine de l'oxyde ferreux conserve une largeur sensiblement constante dans le diagramme fer-oxygène.

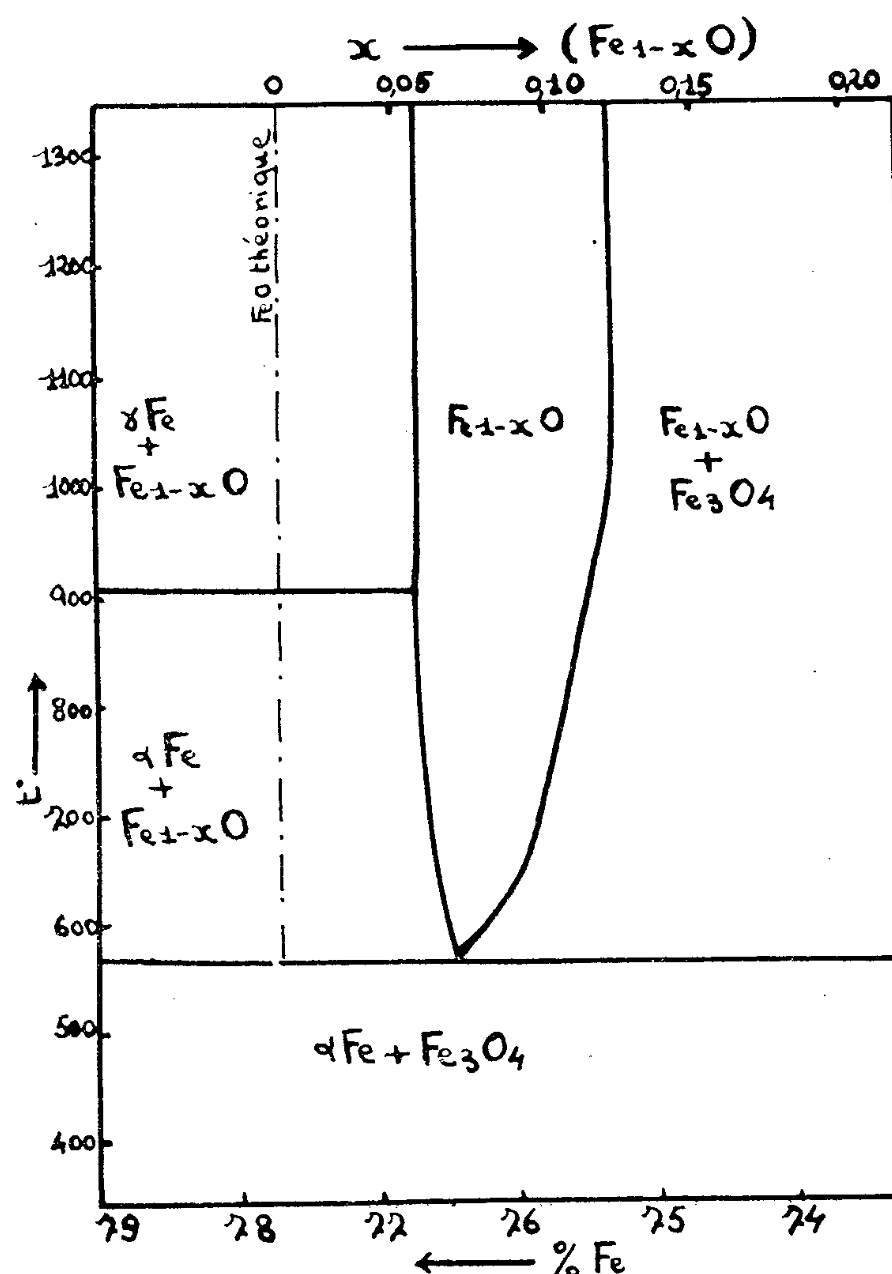


Fig. 2. — Domaine du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène.

Ce résultat est confirmé par étude de la variation du paramètre cristallin de l'oxyde ferreux en fonction de la composition. Le paramètre limite des protoxydes

(⁶) *Ann. Chim.*, 16, 1921, p. 221.

riches en oxygène ne dépasse pas 4,286 Å (unités absolues) ce qui correspond à la formule $Fe_{0,88}O_1$ [7].

La présence de magnétite dans les oxydes ferreux riches en oxygène trempés, peut être expliquée par une oxydation partielle du protoxyde de fer par l'atmosphère gazeuse durant la trempe.

Deux facteurs favorisent cette oxydation :

— Le mélange gazeux $H_2 — H_2O$ pauvre en hydrogène ralentit les échanges thermiques.

— L'oxyde ferreux, pénètre durant la trempe, dans la zone de stabilité de la magnétite à une température d'autant plus élevée que le mélange gazeux est plus riche en eau (pour $P_{H_2O}/P_{H_2} > 4$, $t > 900°$).

Cette oxydation durant la trempe devient négligeable dans le cas de mélanges gazeux plus riches en hydrogène.

Le domaine du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène, déterminé par trois méthodes différentes (analyse chimique, réaction par voie solide, conductivité électrique) serait donc compris entre les deux limites :

Côté fer : $Fe_{0,946}O_1$;
$(Fe^{II}0,838, Fe^{III}0,108, \square\, 0,054)O_1$, % en fer = 76,70,
Côté oxygène : $Fe_{0,875}O_1$;
$(Fe^{II}0,625, Fe^{III}0,250, \square\, 0,125)O_1$, % en fer = 75,30.

Le signe □, indiquant une lacune du réseau.

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle méthode de préparation de monocristaux de sulfure de cadmium.* Note (*) de M. **Edmond Grillot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Description d'une méthode simple d'obtention par sublimation, en quelques heures, d'une pastille de plusieurs centimètres carrés de surface et de plusieurs millimètres d'épaisseur, constituée par une mosaïque de monocristaux accolés, en petit nombre. L'axe senaire de ces cristaux est perpendiculaire à la base de la pastille.

Au cours des dernières années, la préparation de monocristaux de sulfure de cadmium a fait l'objet de plusieurs études en raison du grand intérêt de leurs propriétés luminescentes (scintillations) ou photoconductrices. Deux méthodes d'obtention ont été jusqu'ici préconisées : d'une part, la synthèse en phase gazeuse par action de l'hydrogène sulfuré sur la vapeur de cadmium [1] et d'autre part, le grossissement isotherme des cristaux [2].

---

(7) F. Marion, *Revue Industrie Minérale* (sous presse).

(*) Séance du 30 janvier 1956.

(1) Lorenz, *Berichte*, 24, 1891, p. 1509.

(2) S. J. Czyzak, D. J. Craig, C. E. Mc Cain et D. C. Reynolds, *J. appl. Phys.*, 23, 1952, p. 932; *J. Opt. Soc. Amer.*, 5, 1955, p. 136.

Dans une précédente Note (3), j'ai indiqué un dispositif, différent de celui de R. Frerichs (4) mais également basé sur la première méthode, permettant d'obtenir des cristaux jaune clair, mélange d'aiguilles prismatiques de faible section et de paillettes striées de 10 à 20 mm de long, 1 à 2 mm de large, pesant 1 à 7 mg. Plus récemment, un appareillage plus compliqué a été décrit (5) qui, grâce à trois enroulements chauffants indépendants, permet de maintenir constante la vitesse d'évaporation du cadmium et par là d'obtenir des aiguilles et des paillettes (à stries perpendiculaires ou obliques) plus épaisses. Mais des imperfections de cristallisation, attribuables à des micromâcles (5), y sont facilement décelables.

Des monocristaux de sulfure de cadmium plus volumineux ont été par ailleurs obtenus par la méthode de grossissement isotherme, en tube de quartz scellé contenant une atmosphère d'hydrogène sulfuré. L'inconvénient de ce procédé est cependant d'être très délicat puisqu'il exige le maintien pendant plusieurs jours d'une température d'environ 1000°, constante à 1° près (2).

En établissant, à l'intérieur d'un four tubulaire chauffé à plus de 1000° un faible gradient de température entre une région contenant du sulfure de cadmium pulvérulent et la surface plane du fond d'un tube de quartz, j'ai pu recueillir sur celle-ci, en quelques heures seulement, des pastilles de sulfure de cadmium sublimé, de plusieurs centimètres carrés de surface et de plusieurs millimètres d'épaisseur, constituées par une mosaïque d'un petit nombre de cristaux accolés par leurs faces latérales. Ceux-ci sont d'ailleurs aisément séparables les uns des autres. Certains d'entre eux ont une surface de base dépassant 1 cm^2. Comme tous les échantillons de greenockite naturelle ou préparée par les techniques indiquées ci-dessus, ces monocristaux appartiennent au système hexagonal. Leur examen en lumière convergente montre que l'axe senaire de chacun d'eux est approximativement perpendiculaire à la face postérieure de la pastille, c'est-à-dire au fond plat du tube de quartz sur lequel elle s'est développée.

Il semble que la croissance de ces cristaux ait lieu selon le processus suivant. Au début de la sublimation, des germes cristallins, d'autant moins nombreux que la température du four est plus élevée, apparaîtraient en quelques points de la surface légèrement refroidie. Ils se développeraient alors principalement par élargissement de la face 001, appliquée sur la face plane du fond du tube de quartz. Lorsque par suite de cet élargissement, deux cristaux arriveraient en contact, leur développement ne pourrait plus se poursuivre que dans la direction de l'axe senaire et

(3) E. Grillot, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1280.

(4) *Naturwiss.*, **33**, 1946, p. 281; *Phys. Rev.*, **72**, 1947, p. 594.

(5) F. Schossberger, *J. Electrochem. Soc. U. S. A.*, **102**, 1955, p. 22.

ils épaissiraient côte à côte. Tant que la sublimation se poursuit, la face antérieure de chaque cristal présente des figures de croissance ayant généralement la forme de cratères hexagonaux. Lorsque toute la poudre introduite a été sublimée (80 % de sa masse se retrouvant dans la pastille avec notre appareillage), cette surface antérieure devient alors tout à fait polie.

La sublimation du sulfure de cadmium doit évidemment être effectuée sans risque d'oxydation. Des atmosphères d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène pur aussi bien que d'azote très pur conviennent parfaitement. Le courant de l'un de ces gaz peut en outre servir d'agent de refroidissement de la surface où doit se condenser le sublimat. Les plus gros cristaux ont été obtenus en commençant la sublimation à 1260°; mais à cette température, la dissociation du sulfure de cadmium n'est pas négligeable et entraîne une destruction assez rapide de l'appareillage en silice.

Les cristaux de sulfure de cadmium ainsi préparés présentent des différences sensibles de propriétés par rapport à ceux obtenus par synthèse en phase gazeuse. D'abord, dans les premiers, la face 001 a des dimensions notables, alors que dans les seconds, cette face est toujours très petite puisque l'axe senaire est soit disposé selon l'axe des minces aiguilles [5], soit couché sur la surface des paillettes striées [6]. Sous l'action d'un choc, les cristaux sublimés se clivent parallèlement à l'axe senaire. Ils sont de plus faciles à polir, soit parallèlement, soit perpendiculairement à cet axe, ce qui les rend propres à des études distinctes dans ces deux directions principales. D'autre part, le spectre de diffraction X des cristaux sublimés donne des diagrammes nets, même aux petits angles, ce qui n'est pas le cas avec les cristaux préparés par synthèse en phase gazeuse [4]. Enfin, l'étude de la luminescence à très basse température, qui fera l'objet d'une prochaine publication, met en évidence des différences importantes existant entre les cristaux préparés par ces deux techniques.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques réactions entre le peroxyde de sodium et différents oxydes à l'état solide*. III. Note de Mme **Micheline Viltange-Jacquinot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude par spectrographie infrarouge, dans la région du sel gemme (6 à 15 μ) et du bromure de césium (15 à 30 μ), des produits d'attaque de l'anhydride molybdique et de l'anhydride tungstique par le peroxyde de sodium.

Nous avons poursuivi l'étude de ces réactions à l'état solide.

---

(6) K. Jost, *Z. Naturforsch.*, 9*a*, 1954, p. 432.

ATTAQUE DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE. — Les courbes de chauffage à la thermobalance de quantités équimoléculaires d'oxylithe et d'anhydride accusent, en plus de la perte habituelle d'humidité, une perte de poids assez brutale vers 40 à 60 ou 310°, suivant la grosseur de grain de l'oxylithe utilisée, puis une seconde perte de 485-530 à 580-680°. Entre 310 et 485-530°, le poids est constant dans les limites de la sensibilité donnée par la thermobalance. La première perte équivaut à un dégagement d'oxygène, tandis qu'il se forme partiellement du molybdate normal MoO_4Na_2 et qu'il reste de l'anhydride inattaqué : 342 (m), 545 (F), 596 (f), 632 (f), 776 (l, f), 812-822-833 (F), 861 (F), 900-906 (f), 1002 (f) cm^{-1}.

On reconnaît là les bandes de MoO_4Na_2 et de MoO_3 calciné (1) : 548 (F), 597 (f), 635 (af), 812-824-830 (F), 858 (aF), 900-906 (m) cm^{-1}, et 350 (m), 375 (aF), 500 (tl, m) 824 (af), 871 (aF), 998 (m) cm^{-1}.

La seconde perte ne peut être imputée à une sublimation prématurée d'anhydride : par le dosage du molybdène total contenu dans un résidu chauffé à 733° (Mo soluble plus Mo insoluble dans l'eau), on retrouve en effet tout le molybdène initialement introduit dans le creuset, aux erreurs d'expériences près (— 1,4%); alors que la perte, si elle était due à une sublimation, porterait sur 5,8 % du Mo initial. L'explication est la suivante : en présence d'anhydride carbonique de l'air, l'oxylithe est partiellement décomposée en carbonate, au début du chauffage. A partir de 485°, celui-ci réagit sur l'anhydride molybdique encore libre en donnant du bimolybdate : en effet, au cours du chauffage d'une mole de carbonate avec une ou deux moles d'anhydride molybdique (2), la réaction démarre d'abord très lentement, respectivement à 380 ou 410°, s'accélère vers 520° et finit à 670-630°. Dans le premier cas il se forme un mélange de bimolybdate et de molybdate normal avec un résidu de carbonate; dans le second cas, le bimolybdate semble spectroscopiquement pur : 364 (F), 408 (f), 463 (TF), 569 à 578 (F), 781 (af), 809-820 (af), 862 (af), 879 (m), 905 (aF), 921 (m), 942 (m) cm^{-1}).

Donc, dans les réactions qui nous intéressent, l'impureté carbonate provoque la formation de bimolybdate et peut-être aussi de molybdate normal, qui se confond avec celui qui a été précédemment produit. Notons que dans les résidus des premiers et seconds paliers nous ne pouvons déceler par infrarouge la présence de carbonate, à cause des bandes trop absorbantes vers 880 cm^{-1} (caractéristique de CO_3Na_2), et aussi parce que ce corps n'absorbe pas entre 15 et 30 μ.

---

(1) C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1953, p. 204.

(2) A. TRAVERS et L. MALAPRADE, *Bull. Soc. chim.*, 39, 1926, p. 1943.

Pour des rapports moléculaires supérieurs à 1 : 1, l'excédent d'oxylithe se décompose librement au-dessus de 310°. Le dégagement d'oxygène masque la réaction secondaire du carbonate, s'il y en a encore une. On ne recueille que du molybdate normal et un excès d'oxyde de sodium carbonaté.

Pour deux ou trois moles d'anhydride par mole d'oxylithe, la réaction commence vers 295-300°, il se forme du bimolybdate et se dégage de l'oxygène. Puis la réaction reprend à 505-530° jusqu'à 580-590° avec une nouvelle production de bimolybdate et dégagement d'anhydride carbonique. Si on utilise trois moles d'anhydride molybdique, il en reste un excédent (998 cm^{-1}).

La réaction 4 MoO_3 + 1 Na_2O_2 produit, elle aussi, du bimolybdate, et aussi une ou plusieurs formes de molybdates non identifiées : 352 (F), 367 (f), 377 à 381 (m), 440 (m), 467 (m), 518 (m), 563 (F), 653 à 665 (f), 787 (f), 856 (m), 903 (m), 919-930-940 (f), 950-956-973 (f) cm^{-1}.

ATTAQUE DE L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE. — Les résultats se sont révélés sensiblement identiques à ceux de l'anhydride molybdique. Aussi nous ne ferons que les résumer :

Réaction 2 Na_2O_2 + WO_3. — Formation de tungstate normal souillé de carbonate .On retrouve les bandes bien connues de WO_4Na_2 [3] : 545 (m), 600 (f), 627 (f), 810-822-837 (F), 860 (f), 928 (f) cm^{-1}.

Réaction Na_2O_2 + WO_3. — A 70 ou 310°, puis à 425-470°, jusqu'à 700-750°, formation de tungstate normal et de bitungstate dont les bandes coïncident avec celles du bitungstate préparé à chaud par ailleurs au laboratoire, selon la méthode de Lefort [4] : 778 (tl), 830 (tl), 870, 889, 917, 952, 960 cm^{-1}.

Réaction Na_2O_2 + 2 *ou* 3 *ou* 4 WO_3. — De 310 à 350°, puis de 450-470 à 535-540°, formation de bitungstate dans les deux premiers cas, de bitungstate et de métatungstate dans le troisième cas [5] : 360 à 370 (f), 418 (m), 455 (aF), 575 (f), 625 (F), 778 (m), 826 (m), 869 (m), 884 (m), 911 (m), 950 (af) cm^{-1} la présence de métatungstate étant suggérée par l'augmentation de l'intensité des bandes 778 et 826 cm^{-1}, communes aux bitungstates et métatungstates. Remarquons qu'il est difficile de déceler l'anhydride tungstique dans les résidus à cause de la faible intensité de ses bandes : 376 (l, f), 632 (f), 771 à 780 (f), 820-830-871 (f), 920 (f) cm^{-1}.

De cette étude se dégagent les conditions de formation de molybdate ou tungstate normaux, de bimolybdate ou bitungstate, ou d'un mélange de deux formes, en fonction du rapport moléculaire initialement choisi.

([3]) C. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 249.
([4]) *Comptes rendus*, **82**, 1876, p. 1182; **92**, 1881, p. 1461.
([5]) Mme T. DUPUIS, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 978.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles propriétés des combinaisons ternaires* $Ca_3Al_6Si_2$ *et* $Ca_2Al_4Si_3$. Note de MM. **André Chrétien, William Freundlich** et **Alfred Deschanvres**, présentée par M. Louis Hackspill.

$Ca_3Al_6Si_2$ est hexagonal simple et $Ca_2Al_4Si_3$ est cubique simple. Ces composés sont dissociés thermiquement sous vide. Le second se dissocie en ses éléments à partir de 1100°; le premier perd partiellement de l'aluminium et du calcium en laissant le second au-dessus de 900°. Leur oxydation par l'oxygène libre forme l'aluminate 3/5 calcique.

Les deux composés ternaires, que nous avons récemment signalés [1], sont préparés par réaction à 900° du silicium sur le composé binaire $CaAl_2$.

$Ca_2Al_4Si_3$ est obtenu très pur et bien cristallisé; la cassure en est brillante à reflets légèrement violacés.

$Ca_3Al_6Si_2$ est une poudre agglomérée d'un gris noir, avec présence fréquente de traces du ternaire précédent. Ces deux corps sont inertes à l'eau, mais très sensibles aux acides. Ainsi l'acide chlorhydrique dilué les attaque violemment avec dégagement gazeux de silanes spontanément inflammables à l'air. Une solution aqueuse de soude les attaque lentement à froid, plus rapidement à l'ébullition.

I. Voici les distances interréticulaires mesurées et les intensités relatives des raies (tableaux I et II).

Tableau I. — $Ca_3Al_6Si_2$.

hkl.	*d* calculé (Å).	*d* observé (Å).	Intensité relative.	*hkl.*	*d* calculé (Å).	*d* observé (Å).	Intensité relative.
102.....	4,35	4,35	f	204.....	2,17	2,17	m
110.....	3,65	3,65	f	300.....	2,10	2,10	F
201.....	3,06	3,06	f	132.....	1,68	1,68	F
202.....	2,80	2,80	TF	134.....	1,515	1,51	F
113.....	2,69	2,69	AF	140.....	1,380	1,37	m
122.....	2,22	2,20	m	–	–	1,31	F

Tableau II. — $Ca_2Al_4Si_3$.

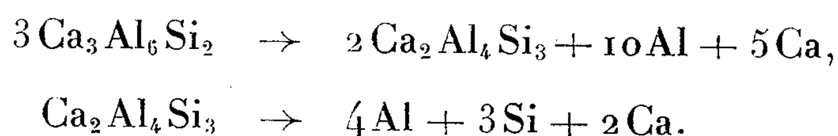
hkl.	*d* calculé (Å).	*d* observé (Å).	Intensité relative.	*hkl.*	*d* calculé (Å).	*d* observé (Å).	Intensité relative.
200.....	3,58	3,58	tf	420.....	1,59	1,60	F
210.....	3,20	3,20	AF	421.....	1,56	1,56	F
220.....	2,53	2,52	AF	500.....	1,43	1,43	m
300.....	2,38	2,38	f	511.....	1,37	1,36	tf
222.....	2,07	2,07	TF	520.....	1,325	1,33	m
320.....	1,98	1,98	F	521.....	1,310	1,32	m
400.....	1,79	1,79	tf	440.....	1,270	1,27	m
410.....	1,73	1,73	m	531.....	1,210	1,20	m

(*) TF, très fort; AF, assez fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible.

[1] A. Chrétien, W. Freundlich et A. Deschanvres, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1781.

L'analyse des raies des diagrammes par la méthode de Hull, indique une bonne coïncidence des distances interréticulaires du composé $Ca_3Al_6Si_2$ avec celles d'un réseau hexagonal simple (tableau I), dont le rapport c/a serait 1,64; celles du composé $Ca_2Al_4Si_3$ correspondent à un réseau cubique simple (tableau II) de maille $a = 7,15$ Å. La densité obtenue par pycnométrie dans l'eau est pour $Ca_2Al_4Si_3$: $d = 2,33$, d'où le nombre de molécules par maille : $n = 2$.

2. Les trois éléments se séparent sous vide à température relativement élevée (tableau III), plus rapidement pour $Ca_3Al_6Si_2$ que pour $Ca_2Al_4Si_3$. Deux réactions se succèdent, au départ du premier, qui comportent le second comme intermédiaire :



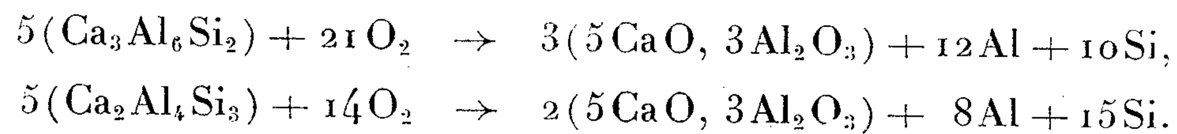
$$3\,Ca_3Al_6Si_2 \rightarrow 2\,Ca_2Al_4Si_3 + 10\,Al + 5\,Ca,$$
$$Ca_2Al_4Si_3 \rightarrow 4\,Al + 3\,Si + 2\,Ca.$$

La première est totale à 1200°, la seconde n'est encore que très partielle. Le calcium, très volatil à cette température, distille. La décomposition de $Ca_2Al_4Si_3$ est beaucoup plus lente que celle de $CaAl_2$; il est donc normal que la présence transitoire de ce dernier ne soit pas mise en évidence, malgré son intervention probable.

Tableau III.

Produit initial.	Produit final à 1200°. Phases.
$Ca_3Al_6Si_2$	$Ca_2Al_4Si_3$(F); Si(F); Al(m); CaAl(tf)
$Ca_2Al_4Si_3$	$Ca_2Al_4Si_3$(m); Si(m); Al(m); CaAl(tf)
$CaAl_2$	Al(F); CaAl(m)

3. L'oxydation de $Ca_2Al_4Si_3$ par l'oxygène libre commence vers 600°, se poursuit lentement jusqu'à 1000° où elle est totale. Celle de $Ca_3Al_6Si_2$ ne devient appréciable qu'au-dessus de 700°, mais elle est très rapide au-delà. Les rapports moléculaires $O_2/Ca_3Al_6Si_2$ et $O_2/Ca_2Al_4Si_3$ obtenus sont, en effet, respectivement : 4,0 et 2,9. Le produit final pour les deux composés est un mélange d'aluminate 3/5 calcique, de silicium et d'aluminium. Les deux ternaires s'oxydent ainsi d'une manière analogue à $CaAl_2$ ([2]), au silicium près :



$$5(Ca_3Al_6Si_2) + 21\,O_2 \rightarrow 3(5\,CaO, 3\,Al_2O_3) + 12\,Al + 10\,Si,$$
$$5(Ca_2Al_4Si_3) + 14\,O_2 \rightarrow 2(5\,CaO, 3\,Al_2O_3) + 8\,Al + 15\,Si.$$

([2]) A. Chrétien, W. Freundlich, M. Bichara et G. Tourne, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 978.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la catalyse de l'action déshydrogénante du soufre par les amines organiques.* Note (*) de MM. **Albert Jennen** et **Maurice Hens**, présentée par M. Marcel Delépine.

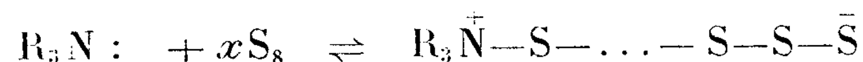
Les auteurs décrivent l'action catalytique des amines organiques lors de la déshydrogénation par le soufre. Ils proposent une interprétation basée sur la formation de l'ion supersulfure S_2^-.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré la catalyse de l'action déshydrogénante du soufre par les ions sulfures. Dans la présente Note nous signalons que l'addition de petites quantités d'amines organiques lors de la déshydrogénation de tétraline par le soufre provoque un accroissement de la vitesse originelle de la réaction et une amélioration dans le rendement horaire. Les rendements en naphtalène, obtenus par chauffage de tétraline à 200° pendant 1 h en présence de différentes amines organiques, sont donnés par les chiffres suivants :

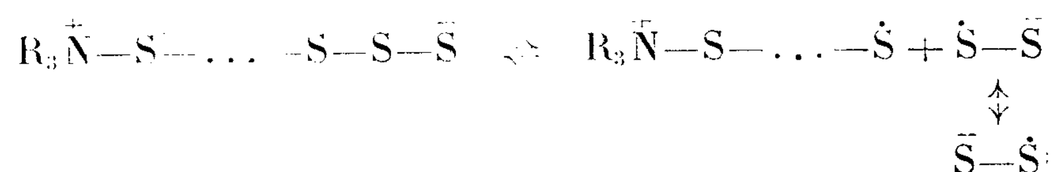
sans amine	10,45 %
p-toluidine	16,34 %
diphénylamine	29,65 %
triéthanolamine	33,42 %
éthylbenzylaniline	34,65 %

Il se remarque que l'action catalytique des amines tertiaires est supérieure à celle des amines secondaires et primaires.

Interprétation. — Les travaux de H. Krebs et E. Weber (2) ont montré qu'en présence d'amines organiques le soufre forme des aminopolysulfures



Les extrémités négatives de ces ions amphotères peuvent former aisément, comme il a été mentionné précédemment (1) des ions supersulfures S_2^- et des radicaux ...—Ṡ, qui peuvent amorcer la déshydrogénation.



Les deux radicaux ...—Ṡ et S_2^- peuvent compléter leur ensemble électronique par captation d'un atome d'hydrogène, porteur de l'électron manquant, en attaquant le groupement méthylénique réactionnel.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1581.

(2) H. Krebs et E. Weber, *Z. anorg. allg. Chem.*, **272**, 1953, p. 288.

Le radical ...—Ṡ, qui n'est pas stabilisé par résonance, possède au moment de sa séparation, un excédent d'énergie par rapport à l'ion radical S_2^-, il faut donc admettre qu'il présente une action déshydrogénante plus grande.

Mode opératoire. — Un mélange de 87,5 cm³ de tétraline, de 41,15 g de soufre et de 0,016 mole d'une amine organique est chauffé sous azote. La température est portée en 15 mn de 140 à 200°. Après 1 h de chauffage à 200° et entraînement à la vapeur d'eau, le distillat, composé principalement de naphtalène et de tétraline non transformée, est extrait selon le cas à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'amine organique entraînée avec l'eau. Par refroidissement à — 8°, le naphtalène cristallise. Il est essoré rapidement et pesé : F 79-80°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches spectrographiques dans le groupe de l'anthracène* II. *Action des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9 anthracène. Un nouveau cas de migration transannulaire.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

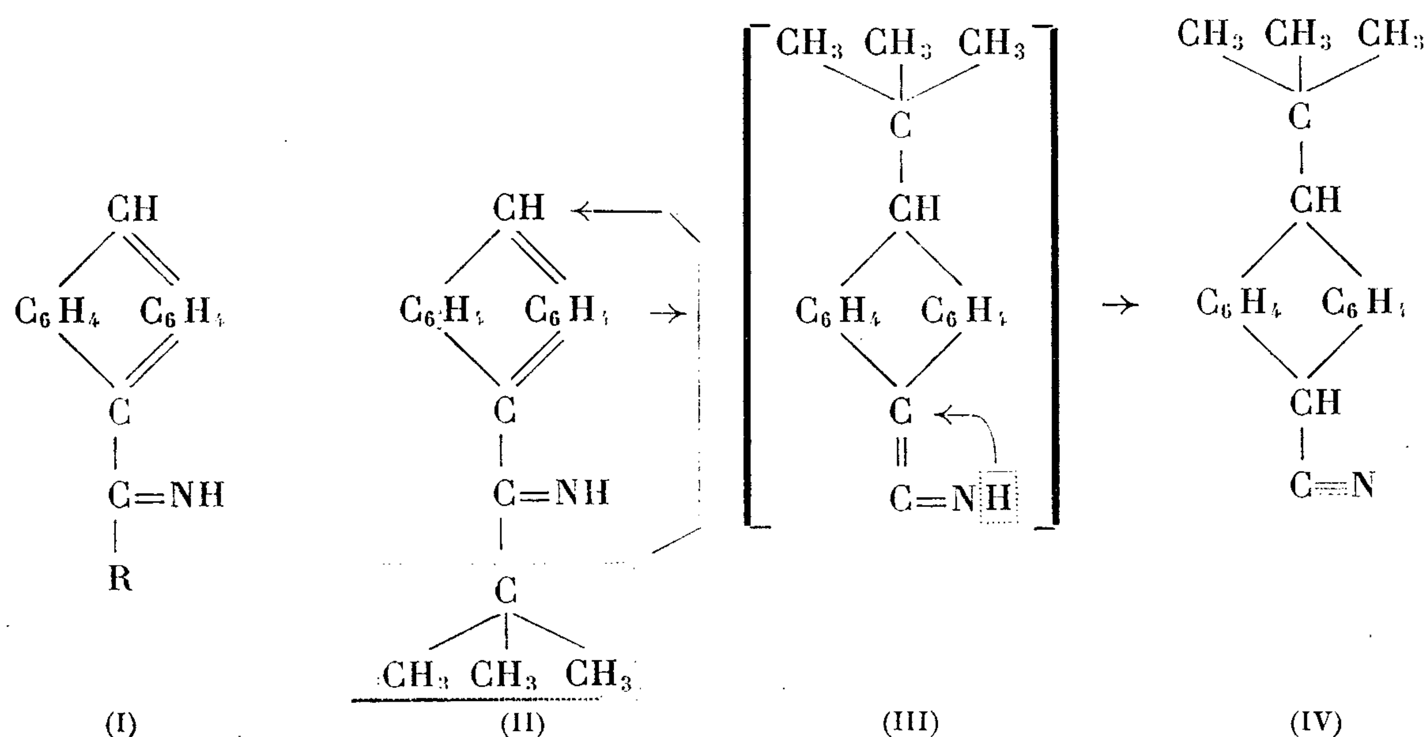
L'action de CH_3—Mg—I sur le cyano-9 anthracène conduit à la cétimine attendue, la 9-anthracyl-méthyl-cétimine, tandis que celle de $(CH_3)_3 \equiv C$—Mg—Cl s'accompagne d'une migration transannulaire et donne naissance à un dérivé dihydroanthracénique, le cyano-9 ter. butyl-10 dihydro-9.10 anthracène. Les constitutions des produits obtenus ont été établies par des méthodes chimiques et spectrographiques.

Poursuivant des recherches sur le comportement chimique et spectral des systèmes aromatiques condensés, nous nous sommes proposé d'étudier quelques anthracènes *méso*-substitués et de préciser, entre autres, les changements d'absorption que manifestent les cétimines du type (I) en fonction du degré de ramification du radical R. Des études similaires dans la série 2-substituée avaient déjà permis de mettre en évidence une influence caractéristique des alcoyles arborescents, tels que le ter.butyle par exemple, et d'assigner à l'atome de carbone 2 de l'anthracène une structure électronique semblable à celle d'un carbone benzénique ([1]).

Le caractère si particulier des anthracènes *méso*-substitués laissait prévoir certaines anomalies dans les propriétés chimiques et spectrales des 9-anthracyl-alcoyl-cétimines. L'étude du comportement de cyano-9 anthracène vis-à-vis des différents réactifs de Grignard qui fait l'objet de la présente Note a pleinement confirmé ces prévisions en faisant apparaître, une fois de plus, la grande mobilité des liaisons du noyau central et leur sensibilité aux influences stériques; tandis que les halogénures d'alcoylmagnésiums à radical alcoyle primaire, tels que CH_3—Mg—I ou C_2H_5—Mg—Br, donnent lieu à le formation

([1]) M. Martynoff, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2425.

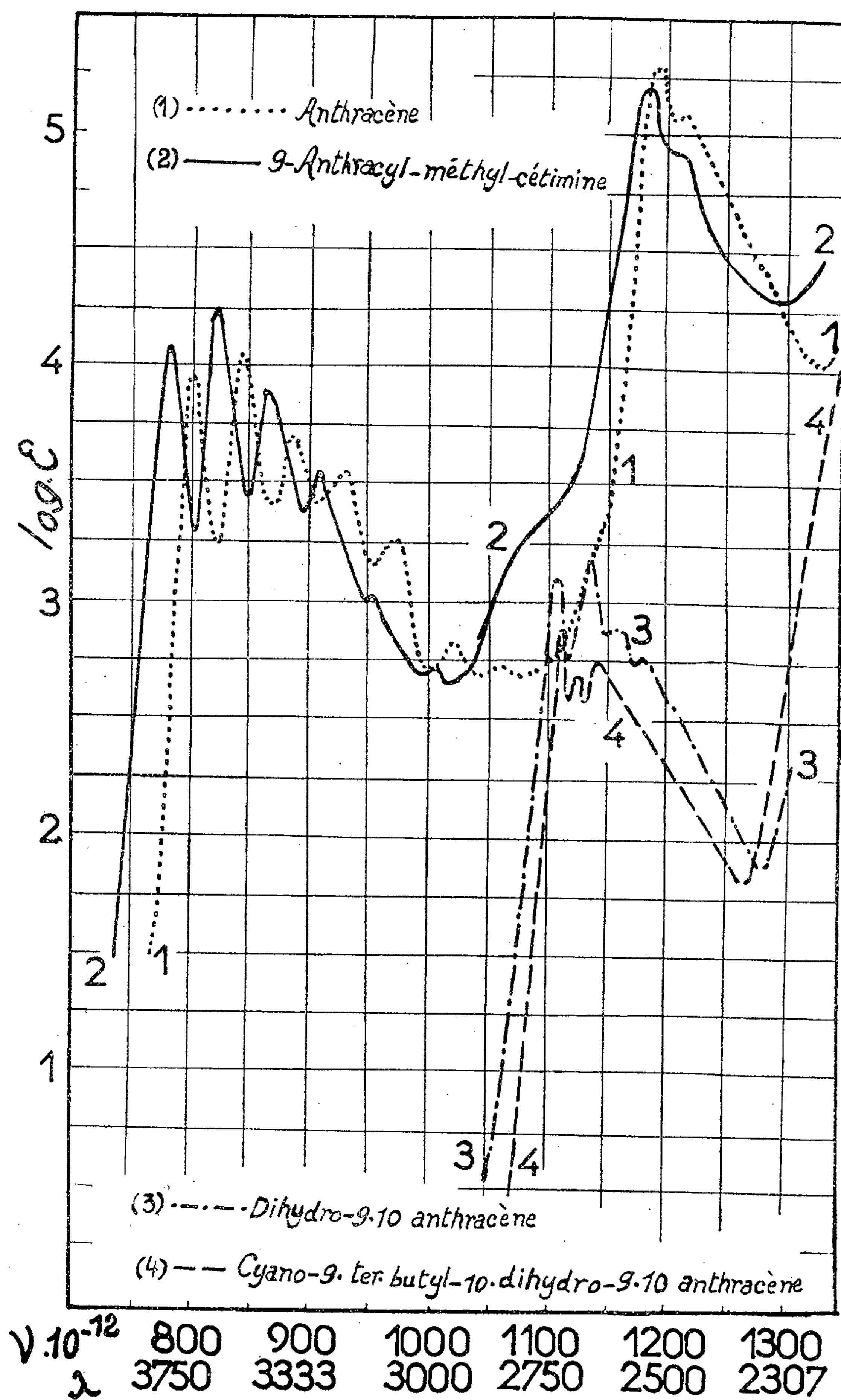
des cétimines stables (I), les magnésiens fortement ramifiés, comme $(CH_3)_3 \equiv C—Mg—Cl$, conduisent à des cétimines labiles (II) qui subissent spontanément, dès leur libération du complexe, une migration transannulaire aboutissant à des nitriles incolores (IV) dérivés du *méso*-dihydroanthracène.



Ainsi le produit résultant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium possède bien la constitution de la 9-anthracylméthylcétimine [(I) où $R=CH_3$]. Il présente toutes les réactions caractéristiques des imines ainsi que la couleur jaune et la fluorescence bleue propres aux dérivés anthracéniques. Il est soluble dans les acides dilués qui l'hydrolysent, à chaud, en acétyl-9 anthracène. Contrairement à la cétone, il se condense avec l'hydroxylamine et la semicarbazide pour donner une oxime et une semicarbazone. Enfin, son spectre d'absorption (courbe 2) est tout à fait conforme aux prévisions et ne diffère de celui de l'anthracène (courbe 1) que par la position des maxima qui sont légèrement déplacés vers les plus grandes longueurs d'ondes [effet bathochrome du groupe $—C(=NH)—CH_3$)].

La substance qui prend naissance par action du chlorure de ter.butylmagnésium se comporte d'une manière entièrement différente. Elle est incolore et ses solutions sont dépourvues de fluorescence. Elle est insoluble dans les acides dilués qui la décomposent, par chauffage prolongé sous pression, en cyano-9 anthracène et butane. Les réactifs habituels de la fonction imine sont sans action. Étant donné l'encombrement spatial de la molécule on pouvait penser, au début, que l'absence de réactivité était due simplement à une inhibition de la fonction. L'étude du spectre d'absorption a montré qu'il n'en est pas ainsi et qu'il s'agit en réalité d'une toute autre structure. Le spectre du produit ter.butylique (courbe 4) est, en effet, totalement différent de celui de la méthylimine (I) et présente la plus étroite analogie avec celui du dihydro-9.10 anthracène (courbe 3). Le noyau central de notre produit est, par conséquent, dépourvu de doubles liaisons. Comme, d'autre part, les analyses

répétées et les cryométries ont établi sans équivoque qu'aucune hydrogénation n'est intervenue et qu'il n'y a pas eu saturation réciproque des liaisons centrales par union de deux molécules d'imine (II), on pouvait en toute



certitude attribuer au nouveau produit la constitution (IV) du cyano-9 ter.butyl-10 dihydro-9.10 anthracène. Cette structure a été confirmée par l'étude du spectre infrarouge qui a permis d'observer la fréquence caractéristique du groupement —C≡N vers 2260 cm^{-1}.

La migration transannulaire qui donne naissance au cyano-9 ter.butyl-10 dihydro-9.10 anthracène à partir de la 9-anthracyl-ter.butyl-cétimine initiale

est représentée par le schéma II → III → IV mais la forme transitoire (III) pas plus que l'imine (II), elle-même, n'a jamais pu être observée. La transposition qui vient d'être décrite n'est pas sans présenter une certaine analogie avec celles que subissent les dérivés α-substitués du dichloro-1.5 benzyl-9 anthracène ([2]).

9-*anthracylméthylcétimine*, $C_{16}H_{13}N$ [formule (I) avec $R = CH_3$]. — Par action d'un excès de $CH_3—Mg—I$ sur le cyano-9 anthracène, en milieu éthéro-benzénique, et décomposition du complexe à l'aide d'une solution de NH_4Cl. Cristaux jaunes F 82° (cyclohexane). Trouvé, N % 6,11; calculé 6,39. *Oxime*, $C_{16}H_{13}ON$. Cristaux jaune clair F 188° (alcool méthylique dilué). Trouvé, N %, 5,31; calculé 5,95. *Semicarbazone*, $C_{17}H_{15}ON_3$ aiguilles jaune paille F 240° (alcool). Trouvé, N % 15,09 et 15,07; calculé 15,16.

Cyano-9 *ter.butyl*-10 *dihydro*-9.10 *anthracène*, $C_{19}H_{19}N$ [formule (IV)]. — Par action d'un excès de $(CH_3)^3 \equiv C—Mg—Cl$ sur le cyano-9 anthracène, en milieu éthéro-benzénique. Cristaux incolores F 123° (cyclohexane). Trouvé, C % 87,18 et 87,44; H % 7,45 et 7,12; N % 5,34 et 5,60; calculé 87,35, 7,28 et 5,36. Cryométrie (benzène); trouvé 260,7; calculé 261.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Calcul des niveaux d'énergie de liaison d'un exciton dans un cristal uniaxe*. Note de MM. **Jean Barriol, Serge Nikitine** et **Manuel Sieskind**, présentée par M. Jean Cabannes.

Calcul des niveaux d'énergie de liaison de l'exciton dans un cristal uniaxe dans l'approximation de Mott. Dans ces calculs, on a utilisé une fonction potentielle obtenue par une démonstration rigoureuse. Les résultats obtenus sont quantitativement différents de ceux obtenus précédemment en utilisant une fonction potentielle empirique ([4]).

On montre que l'énergie d'un exciton se compose de l'énergie cinétique et de l'énergie de liaison entre l'électron et le trou positif ([1]). L'énergie de liaison est quantifiée comme dans un atome hydrogénoïde et les règles de sélection montrent que seuls ces niveaux d'énergie quantifiés interviennent dans les transitions optiques.

Le calcul des niveaux quantifiés de l'énergie de liaison peut être effectué suivant une méthode approchée due à Mott ([2]). Dans cette méthode, on suppose que l'électron se trouve dans le champ d'une unité de charge positive à l'intérieur d'un milieu de constante diélectrique optique ε.

A la suite de la découverte du dichroïsme des spectres de l'exciton dans les

---

([2]) E. de Barry Barnett, T. W. Cook et T. E. Ellison, *J. Chem. Soc.*, 1, 1928, p. 885.

([1]) G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 191.

([2]) N. F. Mott et R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford.

cristaux anisotropes ([3]), il était devenu important d'étendre la théorie de Mott à des milieux anisotropes. L'un de nous a fait une tentative dans ce sens en reprenant les calculs de Mott, mais en introduisant dans l'hamiltonien permettant le calcul des niveaux d'énergie de liaison de l'exciton, un terme perturbateur destiné à rendre compte de l'anisotropie du milieu ([4]). Le terme perturbateur était posé empiriquement et il a permis d'effectuer des calculs approchés dont les résultats sont qualitativement en accord avec l'expérience. Toutefois, une étude théorique rigoureuse du problème a montré que la fonction potentielle admise dans cette première Note était peu satisfaisante. Nous nous proposons de reprendre ces calculs dans cette Note en nous servant d'une fonction potentielle obtenue par une démonstration rigoureuse.

Nous supposons qu'un électron se trouve dans le champ d'une unité de charge positive dans un milieu uniaxe; soient $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_0$ et $\varepsilon_z = \varepsilon_e$ les constantes diélectriques ordinaire et extraordinaire du milieu et θ l'angle du rayon vecteur avec l'axe oz du cristal. On peut montrer d'une façon rigoureuse que l'énergie potentielle de l'électron dans le champ de la charge positive est dans un tel milieu de la forme

$$U = \frac{-e^2}{\varepsilon r}\sqrt{\frac{1+\lambda}{1+\lambda\cos^2\theta}},$$

où

$$\lambda = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_e}{\varepsilon} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_e}{2}.$$

Comme par ailleurs λ est petit, on peut écrire $U \simeq - e^2/\varepsilon r\,(1 + \lambda/2 \sin^2\theta)$.

Le calcul des niveaux d'énergie de liaison d'un électron dans le champ d'une unité de charge positive dans un cristal uniaxe se réduit alors au problème d'un atome hydrogénoïde avec une fonction potentielle perturbatrice $U' = -(e^2/\varepsilon r).(\lambda/2)\sin^2\theta$. Pour effectuer les calculs des perturbations, on peut se rappeler que le rayon de l'exciton est relié au rayon de l'atome d'hydrogène par la relation $r_e = \varepsilon r_H$. On peut alors écrire la fonction potentielle perturbatrice $U' = -(e^2/\varepsilon^2 r_H).(\lambda/2)\sin^2\theta$ et utiliser dans les calculs de perturbation des fonctions d'onde de l'hydrogène non perturbé ([5]). Les calculs ont été effectués

---

([3]) S. Nikitine et M. Sieskind, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1324; S. Nikitine et G. Perny, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 64.

([4]) S. Nikitine, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1415.

([5]) Il aurait été plus satisfaisant de poser pour cette perturbation

$$\frac{-e^2}{\left(1 + 2\dfrac{\partial n}{n}\cos^2\theta\right) n^4 r};$$

par ailleurs, notons que dans les calculs de cette Note, r est à l'échelle des fonctions d'onde de l'hydrogène et non de l'exciton.

en admettant que les fonctions d'onde sont orientées par rapport à l'axe oz. On montre que la dégénérescence des niveaux hydrogénoïdes est levée. Les déterminants qui s'introduisent dans les calculs se réduisent pour les premiers niveaux à la diagonale, mais pour les termes à partir de 3 des termes non diagonaux sont différents de zéro. Mais comme ils sont petits par rapport aux termes diagonaux, nous les avons négligés.

On obtient finalement les formules suivantes pour les énergies de liaison quantifiées; elles sont assez analogues à celles obtenues précédemment ([4]), mais avec des coefficients numériques sensiblement différents. En posant $R' = R\mu/n^4 m$ où R est la constante de Rydberg, μ la masse effective de l'exciton, m la masse de l'électron et n l'indice de réfraction et $\delta n = n_e - n_0$, n_e indice extraordinaire, n_0 indice ordinaire, h constante de Planck, c vitesse de la lumière :

Termes S ($k = 1, \ldots, \infty$) : $$E_{k00} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 1,33\frac{\partial n}{n}\right);$$

Termes P ($k = 2, \ldots, \infty$) : $$E_{k10} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 0,8\frac{\partial n}{n}\right),$$

$$E_{k11} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 1,6\frac{\partial n}{n}\right) \text{ deux états;}$$

Termes D ($k = 3, \ldots, \infty$) : $$E_{k20} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 0,95\frac{\partial n}{n}\right),$$

$$E_{k21} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 1,1\frac{\partial n}{n}\right) \text{ deux états,}$$

$$E_{k22} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 1,7\frac{\partial n}{n}\right) \text{ deux états;}$$

Termes F ($k = 4, \ldots, \infty$) : $$E_{k30} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 0,98\frac{\partial n}{n}\right),$$

$$E_{k31} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 1,07\frac{\partial n}{n}\right) \text{ deux états,}$$

$$E_{k32} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 1,33\frac{\partial n}{n}\right) \text{ deux états,}$$

$$E_{k33} = \frac{-R'ch}{k^2}\left(1 - 1,77\frac{\partial n}{n}\right) \text{ deux états.}$$

La discussion de ces résultats peut être faite comme dans la Note précédente ([4]). Une discussion plus détaillée et une comparaison avec l'expérience sera faite ultérieurement. Il y a lieu de noter que ces calculs s'appliquent également au problème d'impureté dans un cristal uniaxe qui peut être d'une certaine importance pour l'étude de la luminescence et pour l'étude des propriétés des semi-conducteurs.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude comparative des structures cristallines des ferrites de lanthane, de praséodyme et de samarium.* Note de M. **Georges Guiot-Guillain**, transmise par M. Louis Néel.

La comparaison des diagrammes de rayons X, obtenus pour $FeLaO_3$, $FePrO_3$ et $FeSmO_3$, conduit à envisager pour chacun de ces ferrites une structure plus ou moins complexe à maille multiple, pseudosymétrique, dérivant de la structure cubique type pérovskite.

Nous avons donné précédemment (1) la structure cristalline des ferrites de lanthane et de praséodyme, auxquels peuvent être attribuées les formules $FeLaO_3$ et $FePrO_3$, ces deux composés formant un premier groupe dans la série ferromagnétique des ferrites de terres rares (2). Nous avions indiqué une structure cubique type pérovskite : 1 at. La (ou Pr) aux sommets de la maille, 1 at. Fe au centre du cube et 3 at. O aux centres des faces.

Le ferrite de samarium appartient à un second groupe, qui comprend les ferrites de gadolinium, de thulium, d'ytterbium et d'yttrium (3). Les propriétés magnétiques des ferrites de ce groupe présentent beaucoup d'analogies, de même que leurs spectrogrammes de rayons X.

Nous avons étudié particulièrement le spectrogramme du ferrite de samarium (cliché Debye-Scherrer, obtenu avec le rayonnement $FeK\alpha$); il contient les raies caractéristiques des ferrites de lanthane et de praséodyme, plus un grand nombre d'autres raies, l'ensemble pouvant laisser supposer une déformation de la maille cubique.

La comparaison des diagrammes relatifs aux ferrites de lanthane, de praséodyme et de samarium réalisés simultanément avec une chambre de diffraction de grand diamètre et un rayonnement monochromatique (caméra Nonius-Guinier), nous a apporté des renseignements supplémentaires. Les diagrammes obtenus sont représentés, pour le domaine de diffraction comprenant les quatre premières raies de la structure cubique, par le schéma ci-après.

Une raie additionnelle apparaît sur le cliché de $FeLaO_3$, cinq sur celui de $FePrO_3$, vingt, dont trois plus centrales que la réflexion (100), sur le cliché de $FeSmO_3$. Elles ne correspondent à aucun des oxydes constituants (Fe_2O_3 ou terre rare).

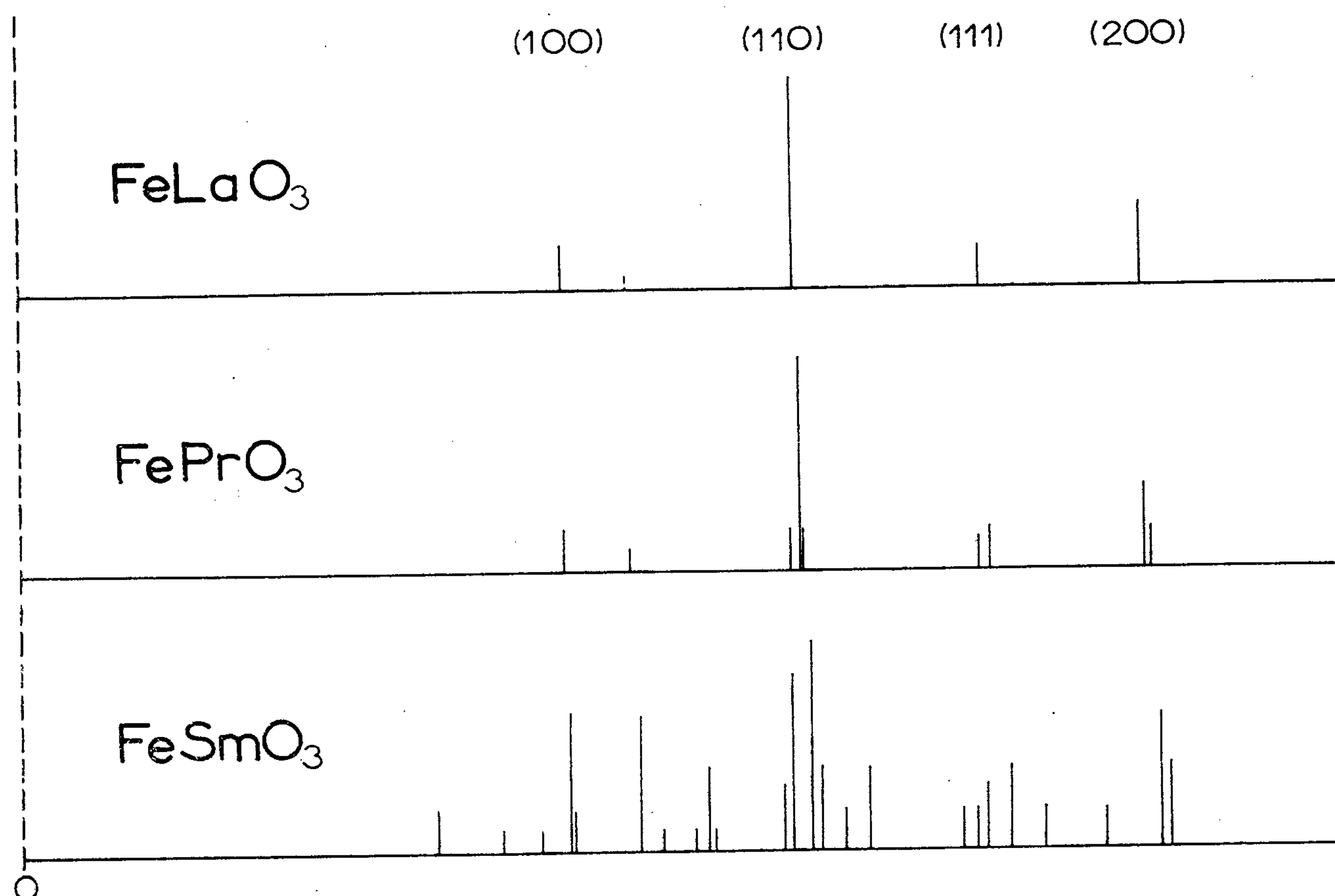
On constate que, dans le cas du ferrite de samarium, la réflexion (100)

(1) G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1832.

(2) H. Forestier et G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1844; *voir* aussi G. Guiot-Guillain, R. Pauthenet et H. Forestier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 155.

(3) H. Forestier et G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 48.

est dédoublée. Dans le cas du ferrite de praséodyme, le diagramme ne permet d'observer le dédoublement que pour la réflexion (200). Sur le diagramme du ferrite de lanthane, il n'apparaît pas de doublet pour cette réflexion.



La structure des ferrites de lanthane et de praséodyme est donc plus complexe que nous ne l'avions supposée antérieurement. Le degré de complexité augmente en passant de l'un à l'autre, et croît notablement avec le ferrite de samarium.

Il paraît nécessaire, dans ces conditions, de considérer pour chaque ferrite une maille multiple, se rattachant peut-être à certaines « structures multiples type pérovskite » ([4]) ou « structures pseudosymétriques avec surstructure » ([5]), étudiées à propos du composé $NaNbO_3$.

La structure de la maille multiple serait, selon le ferrite considéré, pseudo quadratique ou simplement pseudo cubique. Elle déterminerait les propriétés magnétiques, conformément à la théorie déjà esquissée ([6]) par L. Néel.

Nous avons réalisé aussi, conjointement aux trois spectrogrammes que nous venons d'analyser, celui du ferrite de gadolinium; il présente les

---

([4]) H. D. Megaw, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 739 et 7, 1954, p. 187.
([5]) P. Vousden, *ibid.*, 7, 1954, p. 321.
([6]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.

raies du spectrogramme de $FeSmO_3$; on peut noter seulement une différence de position et d'intensité pour quelques-unes d'entre elles. Le diagramme semble incompatible avec la structure établie récemment [7] pour un monocristal de $FeGdO_3$: en particulier, la première raie correspond à une distance réticulaire dont ne permettent pas de rendre compte les paramètres de la maille indiquée.

Notre étude comparative se poursuit actuellement par la confrontation des diagrammes obtenus pour le ferrite de thulium et le ferrite d'erbium, celui-ci appartenant au troisième groupe des ferrites de terres rares.

GÉOLOGIE. — *Comparaison entre les faunes de Microforaminifères de Biron et de Biarritz (Basses-Pyrénées).* Note de M. **Jean-Philippe Mangin**, présentée par M. Charles Jacob.

L'Éocène de la partie occidentale du Bassin d'Aquitaine offre, en divers points, des sédiments marno-gréseux à Nummulites correspondant aux mêmes conditions de sédimentation : telles sont d'une part, les marnes de Gan, de Bosdarros et de Biron et, d'autre part, les marnes de la série de Biarritz. Depuis les travaux d'Henri Douvillé, les dépôts du premier groupe sont rapportés à l'Éocène inférieur, tandis que les *marnes bleues* de Biarritz s'étagent du Lutétien supérieur au Bartonien inclus.

Pour les comparer, j'ai examiné les microfaunes de ces sédiments et plus particulièrement celle de Biron et celle de la côte des Basques; en ce qui concerne cette dernière, j'ai utilisé la révision qu'en a faite récemment Michèle Mangin au Laboratoire de Dijon. Son étude paléoécologique montre que d'une part le capital d'espèces ne varie que lentement à travers la série biarrotte, mais que, d'autre part, le groupement de ces espèces entre elles marque une différence sensible selon la granulométrie des sédiments; c'est ainsi que, par exemple, les Anomalinidés dominent de façon écrasante lorsque le milieu sédimentaire comporte une phase sableuse; à l'inverse, les Buliminidés s'épanouissent dans les horizons plus argileux. Toutefois, persiste au sein de ces différentes associations, un *fond commun* d'espèces moins sensibles à l'influence de la sédimentation et dont la représentation dans l'assemblage comme la composition globale reste stable pour des limites stratigraphiques déterminées. C'est dans ce fond commun que paraissent devoir être cherchés les éléments de corrélation entre les échantillons; c'est lui qui a servi de base à mon étude comparative.

---

(7) S. Geller, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1641.

La *microfaune de Biron* a été étudiée dans cinq échantillons provenant de différents niveaux de la carrière Mondouthey, gisement dit de la tuilerie de Biron. Comme à Biarritz, s'observent différentes associations selon la granulométrie des sédiments; toutes présentent aussi un fond commun d'espèces et *ce fond commun offre une identité de composition quasi complète avec celui des gisements des Bains des Basques à Biarritz* dans la partie de la falaise allant des marnes à *Turbinolia calcar* à la *perspective Miramar*.

J'indique ci-dessous les principales des espèces qui se rencontrent dans ce fond et en font son identité. Il est important de préciser que ces formes sont généralement citées par les auteurs comme appartenant à l'Éocène supérieur tant du domaine mésogéen que de l'Amérique. L'association dans la faune pélagique, des espèces citées de Globorotalia et de Globigérinoïdes signale même plus particulièrement cet étage. Voici cette liste :

Angulogerina elongata Her. A. et E., *Anomalina bilateralis* Cush., *Asterigerina texana* Stadnich., *Bolivina beyrichi carinata* Hant., *B. budensis* Hant., *B. jacksonensis* Cush., *Bulimina stalacta* Cush. et Park., *Cassidulina* aff. *globosa* Hant., *Ceratobulimina eximia* Rzehak, *Cibicides pippeni* Cush. et Garett, *C. sassei* Cole, *C. pseudoungerianus* Cush., *Cycloclypeus* sp., *Eponides* aff. *lotus* Schwager, *Globigerina ouatchitaensis* Howe et Wall., *G.* aff. *trilocularis* d'Orb., *Globigerinoides mexicana* Cush., *Globorotalia centralis* Cush. et Berm., *G. crassata* Cush., *Halkyardia minima* Liebus, *Höglundina* sp. cf. *elegans* d'Orb., *Lamarckina* aff. *erinacea* Karr., *Nonion halkyardi* Cush., *Pseudouvigerina selseyensis* Her. A. et E., *Reussella* cf. *oberburgensis* Freyer, *Robulus* sp. cf. *austriacus* d'Orb., *Rotalia* cf. *armata* d'Orb., *Saccamina* sp., *Spirillina limbata bipunctata* Cush., *Streblus pygmea* Hantk., *Textularia mexicana* Cush., *Trifarina* cf. *bradyi* Cush., *Uvigerina elongata* Cole, *Vaginulina fragaria* Gümbel, *Virgulina halkyardi* Cush.

L'existence d'une microfaune identique dans des gisements réputés d'âge différent ne laisse pas d'être embarrassante. Peut-être signifie-t-elle qu'aucune valeur stratigraphique ne peut être accordée, dans l'Éocène, aux Microforaminifères, même lorsqu'on écarte de l'examen, comme je l'ai fait, les espèces trop sensibles aux conditions de sédimentation. Pourtant, la modification du fond commun qui s'observe à travers la série de Biarritz, comme la variation des formes pélagiques caractéristiques, pourrait permettre d'infirmer cette conclusion. Seule, en fin de compte, une étude comparative portant sur l'ensemble des faunes béarnaise et biarrotte paraît pouvoir résoudre le problème.

Il ne faut pas oublier à ce propos que c'est sur une telle comparaison de Mollusques et de grands Foraminifères que les anciens auteurs : Pellat, Jacquot, Munier-Chalmas, etc. établissaient un synchronisme entre les deux gisements et que les arguments apportés depuis pour les séparer ont été tirés soit de considérations théoriques sur l'évolution des Nummulites, soit sur la comparaison entre les Mollusques aquitains et ceux du Bassin de Paris dans lequel les sédiments de faciès analogues n'existent pas.

Du reste, à cette époque, il ne semble pas avoir existé de relations faciles ni directes entre les deux bassins.

GÉOLOGIE. — *Influence de la tectonique récente et subactuelle sur l'hydrographie de l'Oued Miliane (Tunisie).* Note de MM. **Jean Pimienta** et **André Jauzein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Oued Miliane, qui draine la dorsale tunisienne et se jette dans le golfe de Tunis, est un ancien affluent de la Medjerda. A la suite de soulèvements anticlinaux récents, affectant les flancs des synclinaux subsidents suivis par la Medjerda, il en a été écarté.

L'Oued Miliane draine le versant ouest de la dorsale tunisienne. Son débit annuel irrégulier est en moyenne de 50.10^6 m^3/s, avec à l'embouchure des étiages variant de 0 à $1/10^e$ de mètre cube par seconde et des crues de l'ordre de 200 m^3/s. Il coule aujourd'hui parallèlement à la Medjerda et se jette dans le fond du golfe de Tunis.

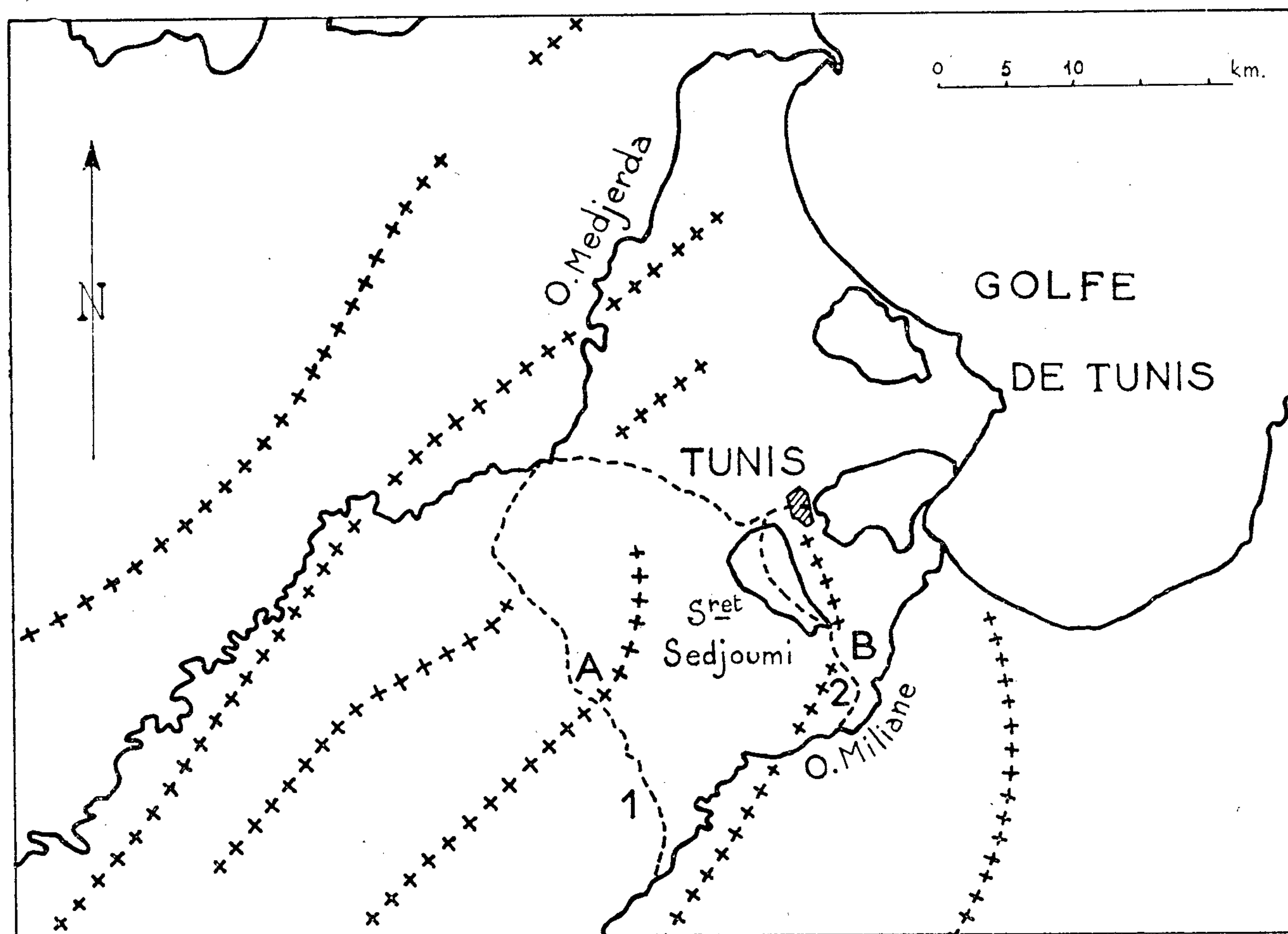
L'examen des photos aériennes verticales de l'Institut Géographique National montre un ancien lit qui confluait avec la Medjerda (lit 2 de la carte jointe). Le confluent ne se trouvait d'ailleurs pas sur le cours actuel de la Medjerda, mais dans l'ancienne « vallée de Tunis » que ce fleuve a suivi au Quaternaire sans doute jusqu'au Moustiérien, époque où il en aurait été détourné par un glissement de terrain ayant barré cette vallée [1]. Or le synclinorium de la Medjerda, dont l'enfoncement est compensé par le débit alluvial provenant de l'érosion des versants, voit son flanc gauche limité à cet endroit par un anticlinal de direction atlasique Nord-Est-Sud-Ouest affectant des couches crétacées, éocènes et oligocènes, qui s'infléchit près de Tunis pour longer le golfe.

On avait déjà pu montrer que cet anticlinal a pratiquement joué jusqu'à l'époque actuelle, soulevant le plateau alluvial en amont de Tunis. Aucun profil d'équilibre fluviatile ne justifierait en effet l'existence des buttes alluvionnaires, qui retiennent en amont le petit bassin endoréïque, dont l'ombilic est la Sebkra Sedjoumi [2]. A la suite de la découverte ultérieure par l'un d'entre nous (A. J.) de l'ancien cours de l'Oued Miliane, nous avons pu voir — par l'examen du modelé actuel du relief — que le lent soulèvement du plateau alluvial a dû exhausser progressivement le fond de la vallée de cet affluent de la Medjerda, au lieu marqué B sur la carte jointe, l'obligeant ainsi à se trouver une embouchure indépendante. En outre, c'est certainement l'existence de cette vieille vallée qui confère à la Sebkra Sedjoumi sa position excentrée en dehors de la région subsidente, ainsi que sa forme allongée, inexpliquées toutes deux jusqu'à présent.

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2326.
(2) J. Pimienta, *Thèse*, Paris, 1955.

Mais en amont on retrouve encore sur photos aériennes un autre lit de l'Oued Miliane antérieur au précédent, qui confluait aussi avec la Medjerda, mais plus haut (lit 1 de la carte jointe). Il en a également été détourné à la suite de phénomènes tectoniques plus anciens. L'Oued Miliane d'alors était torrentiel, son passage ayant laissé un conglomérat à gros



En traits pleins : les cours actuels des fleuves; en *tiretés* : leurs lits fossiles. Les croix représentent les axes anticlinaux.

galets de Crétacé, Éocène, Oligocène, Miocène, emballés dans des limons fluviatiles récents, qui indique une phase majeure du plissement de la dorsale, sans doute villafranchienne. En amont ce conglomérat est horizontal et discordant sur des séries plus fines, sédimentées par conséquent au cours d'une période de repos orogénique relatif, et dont l'âge, impossible à préciser, peut être miocène ou pliocène. Au lieu marqué A sur la carte jointe, le conglomérat subit à son tour l'effet d'un plissement plus tardif affectant un substratum crétacé et éocène. Déposé au cours même de ce nouveau plissement, son épaisseur (qui est ailleurs de quelques mètres) atteint là plus de 50 m, car il s'accumulait au pied du verrou qui se formait progressivement, et qui retenait en outre au point le plus bas une nappe d'eau, sans doute lacustre, ayant laissé un calcaire gréseux à *Helix* passant latéralement au conglomérat.

Le pli s'étant accentué jusqu'à donner aux bancs conglomératiques un pendage de 30 à 40°, l'Oued Miliane fut une première fois détourné de sa vallée barrée, et c'est alors qu'il est parti rejoindre la Medjerda en aval. Aujourd'hui, d'ailleurs, le relief de ce verrou plus ancien que le précédent est remodelé par une érosion récente, la vallée morte étant drainée à nouveau au profit de la Medjerda (Oued Chafrou).

Conclusion. — L'Oued Miliane a été progressivement repoussé vers l'Est jusqu'à acquérir tardivement un cours indépendant. Le glacis lié à l'enfoncement du sillon suivi par la Medjerda a provoqué un appel sédimentaire, qui englobait le bassin de l'Oued Miliane. S'il a été détourné, c'est par suite du soulèvement, sur chaque flanc, du bourrelet sédimentaire épaissi par la sédimentation subsidente. Une avancée probable du golfe de Tunis, ayant recreusé le cours amont de l'Oued Miliane, a d'ailleurs pu faciliter la formation d'un débouché indépendant vers la mer.

GÉOLOGIE. — *Quelques précisions sur la série du Stormberg au Basutoland (Afrique du Sud).* Note de MM. **François Ellenberger** et **Paul Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Données nouvelles sur les couches terminales de la série du Karroo au Basutoland : milieux de sédimentation, niveaux et gîtes fossilifères.

Les subdivisions classiques de la série du Stormberg restent d'un emploi commode malgré l'imprécision des limites et leur définition purement lithologique. Nous les décrirons de bas en haut :

1. *L'étage de Molteno*, avec ses grès grossiers miroitants et ses argilites et mollasses gris ou verdâtres, se réduit vers le Nord, où son sommet fournit des bois silicifiés : *Rhexoxylon*, etc. (gisements nouveaux). En sus des quelques gîtes à *Dicroidium* déjà connus, signalons la découverte, près de Morija, d'un gisement remarquable par la fraîcheur et la variété des empreintes foliaires, en cours d'étude.

La faune de l'étage n'est guère connue que par des pistes à la surface des bancs de grès : S. Dornan signalait déjà des empreintes tétradactyles rares. Nous avons observé de curieuses pistes d'un grand vertébré apparemment bipède, plantigrade, à quatre doigts terminés par de fortes griffes (Libataolong, près du fleuve Orange). Enfin rappelons la belle dalle de la Seobeng [1].

2. *L'étage des Red Beds* se réduit lui aussi vers le Nord. Le milieu de sédimentation, de réducteur, devient oxydant (argilites pourprées) et parfois aride : à défaut de paléosols complets, l'on observe des lits à

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 889.

concrétions dolomitiques formées *in situ* dans l'argile, semblables à celles du paléosol permo-triasique de Feug (Haute-Savoie). Ces niveaux dénotant une longue évolution illuviale subaérienne sont souvent immédiatement suivis par un retour brusque de la sédimentation aqueuse; il se forme un banc de grès de teinte claire, à ripple-marks hydriques, et pistes de Dinosaures occasionnelles. Sous lui, l'argilite s'est trouvée décolorée en poches par un début de réduction du pigment pourpré ferrique en milieux aqueux. De plus, du moins au Sud, ces bancs de grès, dans la partie médiane des Red Beds, surmontent ou englobent à leur base des lentilles d'un *conglomérat* caractéristique, de couleur brune ou chocolat (oxydes de manganèse), remaniant les argilites sous-jacentes et surtout les poupées dolomitiques précitées. L'on y trouve des restes osseux et des dents de Reptiles, attestant l'importance des lessivages régionaux dans le bassin de sédimentation, à chaque reprise du dépôt. Mais les apports lointains sont faibles (dragées de quartz).

Le principal *niveau fossilifère* est à l'extrême base des Red Beds, et le faciès est encore parfois franchement Molteno. Il semble que la faune de cet horizon, héritière de celle des couches de Molteno, n'ait pu survivre en général au changement contemporain du climat. D'après nos recherches en cours, elle comprend des restes d'*Amphibiens* (Mekaling), de *Reptiles Thérapsidiens* (Morobong, Léribé), enfin des *Dinosauriens* massifs et trapus (riche gisement de Maphutseng).

Plus haut, les os ne se trouvent guère qu'en nids isolés; ce sont ceux de Dinosauriens Théropodes encore mal connus.

3. *Le Cave Sandstone* doit ses escarpements et ses baumes caractéristiques à son homogénéité, depuis longtemps attribuée à une origine éolienne. A la base de l'étage (limite du reste imprécise), trois faciès alternent, pouvant se remplacer latéralement : *a.* des *argilites pourprées*, parfois verdâtres, du type Red Beds; *b.* des *grès feldspathiques* fins, à grains bien calibrés, déposés directement par le vent (stratification oblique dunaire) ou repris par l'eau (strates horizontales). Les concrétions dolomitiques y abondent parfois, mais la teinte dominante est blanc-crème ou verdâtre, rarement rose. Dans l'Afrique actuelle, ce dépôt évoque plutôt la savanne périodiquement inondée du Haut-Zambèze, avec ses sables blancs, que les étendues sableuses rouges du Kalahari; *c.* de curieux *loess rouges durcis*, souvent compris entre les deux faciès précédents. Ce type de roche ressemble de façon frappante à certains limons éoliens roses du Quaternaire récent local ([2]). On y voit des alignements de petites poupées carbonatées, dessinant parfois la forme de racines ramifiées. Des lits locaux de délavage fournissent des empreintes spéciales : galeries plates d'Annélides (structures

---

([2]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 793.

internes en arceaux, traces des soies), pistes éventuelles de Vertébrés nains, etc.

Les grès proprement dits sont interrompus par des lits, de grande extension latérale, de grès argileux vert à pistes de grands et petits Dinosauriens bipèdes tridactyles (rarement, trace de l'ongle d'un quatrième doigt peut-être opposable : rocher près de Léribé-Jonathane). Les mêmes lits fournissent des empreintes physiques spéciales, dont certaines seraient dues au gel (aiguilles de glace). Ailleurs, on trouve des écailles de Poissons.

Alors que les Red Beds ne nous ont jamais fourni de bois silicifié (ceci contrairement à l'idée reçue), le Cave Sandstone contient parfois des racines ou des souches silicifiées de Conifères, fossilisées sur place. La plaine de sable pouvait donc être au moins localement boisée (forêts fossiles de Ficksburg, Khanyane, etc.). Au Sud, ces bois silicifiés paraissent localisés au sommet de la formation, ici moins puissante que dans le Nord du pays; ils sont souvent remaniés dans la base des Laves du Drakensberg. Exceptionnellement (Thaba-Linoha), la première coulée de lave a pu carboniser en place les souches ligneuses.

4. De la puissante formation volcanique effusive du *Drakensberg*, disons seulement que, dans le Sud du pays, les premières coulées alternent avec des récurrences de grès ou d'argilite, fournissant des empreintes d'allure végétale (grandes frondes de Cycadées ?).

PÉDOLOGIE. — *Étude pédologique de la répartition et du dosage des bases totales dans les matériaux de la termitière de* Bellicositermes natalensis (*Hav.*). Note de M. **Philippe Boyer**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons vu l'incidence du rapport C/N, et la structure du sol sur la décomposition de la matière organique et la migration des éléments des matériaux de la termitière de *Bellicositermes natalensis*.

Dans la termitière de cette même espèce provenant des environs de Bingerville, nous avons étudié les bases totales, sur des échantillons prélevés dans les diverses parties de la termitière et leur répartition à différentes profondeurs.

Les extractions ont été faites par attaque nitrique à chaud sur 5 g de sol, les dosages par spectrographie. Les résultats obtenus sont exprimés en CaO %, MgO %, K_2O %, Na_2O %.

Ces chiffres représentent les moyennes de trois essais sur dix échantillons par niveau. Les profondeurs sont données normalement à la surface de la muraille.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 569.

Échantillon.		Profondeur (cm).	CaO (%).	MgO (%).	K_2O (%).	Na_2O (%).
Sol gris sur sables néogènes...		0-20	0,008	0,015	0,041	0,035
		20-60	0,042	0,017	0,025	0,031
Périécie.....................		0-20	0,035	0,040	0,081	0,050
		20-60	0,080	0,040	0,069	0,049
Muraille....................		0-20	0,185	0,045	0,049	0,049
		20-40	0,080	0,030	0,052	0,035
		40-60	0,055	0,045	0,079	0,033
		60-80	0,130	0,035	0,043	0,031
Habitacle....................		Chambres à meules	0,110 à 0,120	0,060	0,066 à 0,075	0,739
		Loge Royale	0,140	0,060	0,083	0,588
		Plateau et piliers	0,375	0,100	0,081	0,475
Meules à champignons........		–	1,130	0,245	0,103	0,400
Sciure (bois et débris végétaux divers)..................		–	0,600	0,170	0,321	0,562

Les échantillons de sol étaient prélevés à une centaine de mètres de la termitière; sol riche en matière organique sur ses 20 premiers centimètres et pauvre en argile, il présente une texture sableuse grossière, et une structure grumeleuse moyenne. Un lessivage très net aboutit à un horizon d'accumulation, à éléments fins, compact, à texture argileuse et structure à tendance polyédrique vers 80 cm de profondeur.

La termitière comprenait les parties suivantes (nomenclature P. P. Grassé, 1937 et 1944-1945); la périécie est l'ensemble des galeries périphériques creusées dans le sol situé au pied de l'édifice épigé, remanié et exploité par les Termites. Elle se composait de galeries, simples ou maçonnées, particulièrement abondantes au niveau de la zone argileuse vers 60 cm.

Construction épigée : la partie la plus externe constitue la muraille, très épaisse à texture argilo-sableuse et de structure maçonnée compacte. La muraille enveloppe une cavité centrale dont la quasi-totalité est occupée par l'*habitacle* : celui-ci repose à sa partie inférieure sur le plancher de la cavité par un plateau supporté par des piliers tronconiques. Muraille et habitacle sont reliés par des lames argileuses, sauf à la partie supérieure vide.

La texture limono-argileuse fine, dans la partie supérieure de l'habitacle, devient argilo-limoneuse au niveau des piliers.

La structure cimentée, compacte entre les chambres à meules, devient lamellaire au niveau de la loge royale et pour le plateau et ses piliers.

Les meules, formées de boulettes de matériaux cellulosiques et ligneux, mâchées et imbibées de salive, sont édifiées en lames circonvolutionnées.

Conclusion. — 1° Du sol situé hors de la zone d'influence de la termitière, jusqu'au centre de celle-ci, en passant par la périécie et la muraille,

on constate une *élévation des teneurs en bases totales*. Les maxima sont atteints dans l'habitacle entre la loge et le plateau avec ses piliers.

2° La périécie, où l'action des insectes est moins intense, présente un phénomène de lessivage assez net de certains éléments, calcium et potassium, avec formation d'un horizon d'accumulation argileux, moins net que dans le sol. A noter sur 20 cm de profondeur, la présence d'agrégats instables, des éléments minéraux du sol et de la matière organique, ainsi que la faible densité des galeries de la périécie. La richesse en matière organique et en débris grossiers explique la teneur plus élevée en potassium et plus faible en sodium de ce niveau.

3° Dans la muraille, chaque élément semble se répartir, à teneurs égales, par *enveloppes successives* passant progressivement de l'une à l'autre et qui suivent le tracé externe de la surface de l'édifice. On doit aussi tenir compte du remaniement que les Termites font subir si souvent à leurs constructions. Les enveloppes successives ne correspondent nullement à la stratification du sol et leur sériation est le fait des insectes eux-mêmes (par le choix des matériaux).

4° Dans l'habitacle, ces strates n'existent qu'entre loge royale et piliers, parallèlement au plateau. Au-dessus d'elles, existent une grande uniformité verticale et horizontale, notable pour le calcium et le magnésium. Les taux élevés en sodium par rapport au reste de la termitière semble provenir de la salive des insectes en raison du remaniement constant de cette région, et également des amas de sciure imbibés de salive au-delà de leur capacité de rétention.

5° Les Termites semblent responsables de l'accumulation au sein de la termitière des bases, principalement calcium et magnésium, en pourcentages supérieurs à ceux du sol.

6° Les meules ont des teneurs en éléments semblables à celles des feuilles des végétaux supérieurs. La sciure est de composition voisine de celle du bois (s. l.).

GLACIOLOGIE. — *Sur la variation des vitesses d'écoulement superficiel de la glace d'un tronçon de glacier*. Note de M. **Roland Millecamps**, présentée par M. Georges Poivilliers.

L'auteur fait état d'une particularité de l'écoulement glaciaire et analyse les variation de vitesse de l'écoulement superficiel.

J'ai montré [1] que le mouvement de repères qui font corps en surface avec le glacier de la Mer de Glace est sinueux, et donné la valeur et la

[1] *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 159.

direction générale des déplacements d'ensemble de ces repères. L'étude plus détaillée des diagrammes ([2]) appelle des remarques.

1. Les sinuosités font ressortir certains retours en arrière momentanés. Ceux-ci ont lieu soit pour les sept repères en même temps (entre 10 et 16 h, le 11 et le 20 septembre), soit pour certains repères seulement, alors que d'autres stationnent ou avancent pendant la période considérée : par exemple entre le 8 et le 10 août, R-8 et R-11 avancent respectivement (suivant l'axe des X) de 27 et 35 cm, tandis que R-6 et R-9 reculent de 35 et 15 cm; entre le 11 septembre à 16 h et le 13 à 10 h, six des repères avancent de 10 à 30 cm alors que R-8 recule de 25 cm. On peut, en fait, observer ces anomalies sur sept périodes entre le 31 juillet et le 22 septembre 1954.

Leur examen montre que la fréquence des reculs paraît être maximum pour R-6 et R-9 alors qu'elle est minimum pour R-11; cette fréquence décroît quand on passe des deux premiers repères à R-3, puis au groupe R-5, R-8, R-12. Il est curieux de rapprocher ce fait de la disposition générale des repères : la droite joignant R-6 et R-9 est sensiblement parallèle à l'alignement R-5, R-8, R-12.

Remarquons encore, en fin de parcours, l'existence d'une boucle que semble montrer la manifestation de mouvements circulaires superficiels, d'aspect tourbillonnaire.

2. La somme, pour un trajet donné, de tous les chemins élémentaires qui constituent les petits déplacements successifs ou tronçons de la ligne brisée entre la date de départ D et celle d'arrivée A du repère, fournit la longueur totale du « voyage ». Cette opération donne des résultats que le tableau ci-dessous, dans sa dernière colonne, compare aux déplacements totaux ramenés à 54 jours.

Repère.	Longueur du voyage (cm).	Durée (jours).	Vitesse moyenne (cm/24 h).	Longueur du voyage ramenée proportionnellement à 54 jours (cm).
R-12	1557	54	28,8	1557 (*)
R-11	1302	47	27,7	1496
R-9	1417	54	26,3	1417 (*)
R-3	1201	47	25,6	1380
R-6	1381	54	25,6	1381 (*)
R-8	966	45	21,5	1159
R-5	821	42	19,6	1056

(*) Longueur réelle.

Dans les deux cas la décroissance de la vitesse moyenne va de R-12 à R-5 dans l'ordre ci-dessus indiqué.

([2]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 397, *fig.* 3.

A un léger décalage près, entre R-11 et R-9 ces tableaux sont en accord avec les déplacements d'ensemble comptés en ligne droite entre D et A ([2]). J'ai donné, alors, une explication *possible* de ce décalage.

3. La comparaison du tableau et de la figure 2 précitée confirme que la vitesse moyenne d'écoulement est plus grande dans l'axe que sur les bords du glacier (résultat déjà connu). R-6 semble faire exception mais sa vitesse égale à celle de R-3 (beaucoup plus rapprochée de l'axe) est due à la position proche de la rive concave dans un *coude* du glacier.

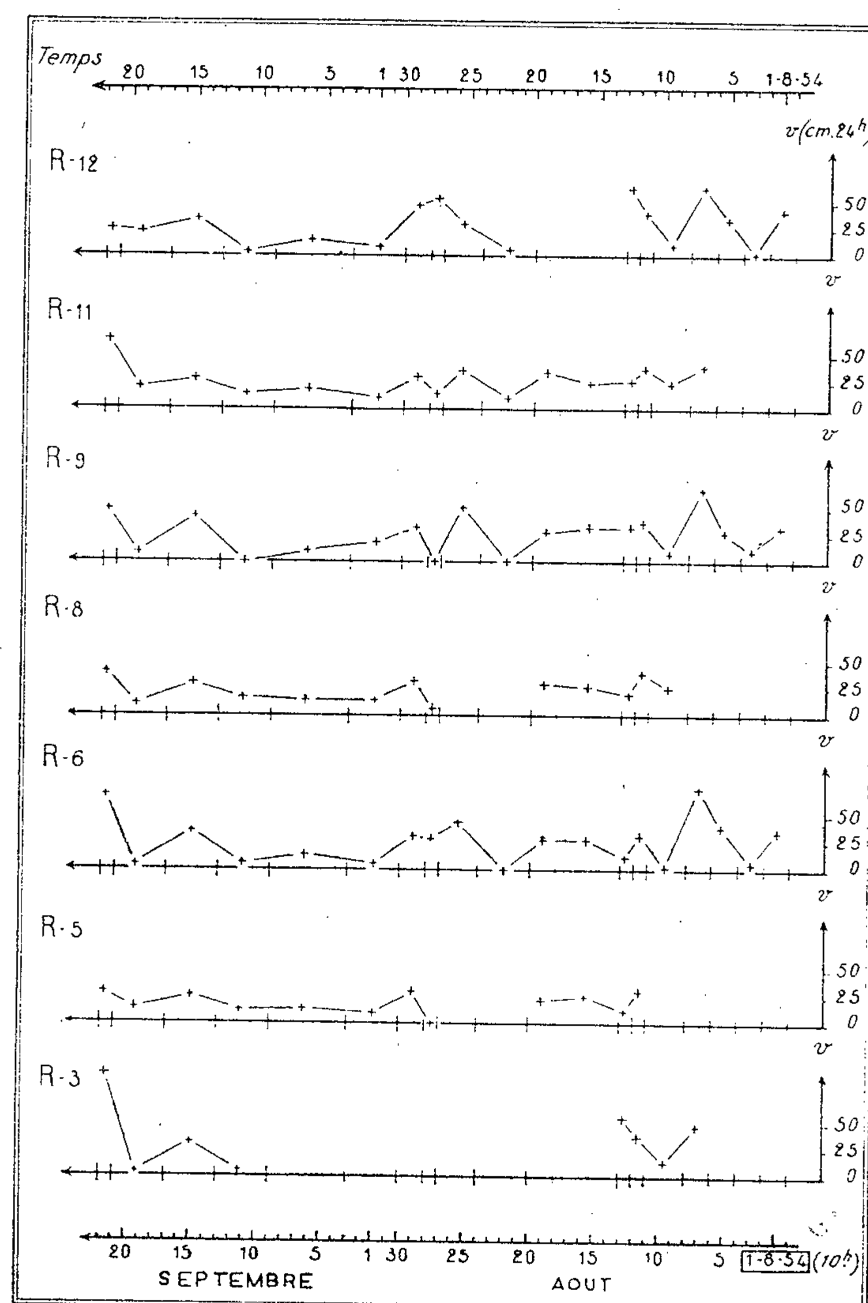


Fig. 1. — Variations des vitesses moyennes des repères avec le temps, entre le 31 juillet 1954 et le 22 septembre 1954.

4. La figure 1 de la présente Note exprime les variations dans le temps de la vitesse moyenne de chaque repère. Les valeurs obtenues ont été calculées pour les petits intervalles de temps définis sur chaque axe horizontal par deux traits verticaux successifs qui correspondent à l'échelle des temps.

Il apparaît encore que les variations de vitesse ont lieu en général dans le même sens pour tous les repères. Certaines exceptions ont cependant

été enregistrées. Il semble *a priori* que les variations de la vitesse traduisent des sortes de *pulsations* dans cet écoulement.

W. R. B. Battle ([3]), B. Washburn et R. Goldthwait ([4]), H. Tollner ([5]) ont étudié minutieusement le mouvement des glaciers de l'Alaska, du Groenland et du Spitzberg. Visant au théodolite un seul ou plusieurs repères alignés transversalement aux glaciers, ils ont conclu à des inégalités de vitesse de repères contigus et à un mouvement d'ensemble saccadé. Mais ils n'ont pas suivi la trajectoire de chaque repère.

Le résultat de ma campagne de 1954 sur la Mer de Glace montre d'abord le déplacement sinueux, en plan, de repères disséminés sur le glacier. A cet égard je signalerai que M. A. Bauer ([6]) effectuant en 1955 au théodolite des mesures sur le glacier du Gorner, a mis en évidence des déplacements en zig-zag de ses balises. A la différence près de la durée et du mode opératoire, la concordance d'ensemble de ses résultats et des miens permet de penser qu'il s'agit d'un même phénomène, et peut-être d'un processus général de l'écoulement glaciaire.

Mais en outre il ressort des graphiques que j'ai tracés, que le mouvement sinueux s'accompagne de retours en arrière et même de mouvements superficiels d'aspect tourbillonnaire.

L'amplitude des sinuosités, la marche rétrograde momentanée, le rythme des pulsations observées appellent des analyses plus poussées qui viendront à leur heure. La comparaison (au même degré de précision) de résultats obtenus sur d'autres secteurs de la Mer de Glace et sur des glaciers différents permettra peut-être d'envisager une relation entre les particularités de ce mouvement, les paramètres physiques de la glace et la morphologie sous-glaciaire. Le gros problème demeure de savoir exactement ce qui se passe à l'intérieur même du glacier.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur le rôle des principaux sels dans l'absorption ultraviolette de l'eau de mer.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Jean Cabannes.

A partir de mesures préliminaires, par spectrophotométrie photoélectrique, sur des solutions salines concentrées, on compare le rôle des sels et de l'eau distillée dans la transmission de 25 m d'eau de mer; le rôle des principaux sels est du même ordre de grandeur et l'ensemble introduit une absorption qui est environ les 3/4 de celle de l'eau pure.

([3]) *Journal of Glaciology*, 1, n° 10.

([4]) *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 48, 1937, p. 1653.

([5]) *Jahresbericht der Archivs für Polarforshung im Naturhistorischen Museum in Wien*, 1938.

([6]) *C. R. Soc. Hydr. Fr.*, 16 novembre 1955 (bulletin ronéotypé).

(*) Séance du 30 janvier 1956.

L'absorption ultraviolette de l'eau de mer et en particulier le rôle absorbant des divers ions présents dans la mer semblent encore assez mal connus; il n'existe, à notre connaissance, sur l'action des sels dissous, qu'une étude assez ancienne et schématique de E. O. Hulburt (1).

Nous avons essayé de reprendre ce problème en comparant, sur une épaisseur de 25 cm, l'absorption de l'eau distillée et de solutions salines concentrées. A partir de la concentration ionique (2) de la mer, en combinant chaque ion$^+$ avec Cl^- et chaque ion$^-$ avec Na^+, nous avons calculé la concentration c de chaque sel dans la mer (voir tableau); le plus souvent les mesures ont été faites sur des solutions à la concentration 100 c; quand les mesures ont dû être faites à des concentrations inférieures ou supérieures, le résultat a été ramené à la valeur correspondant à 100 c en admettant que les solutions suivent la loi de Beer.

Les mesures ont été faites sur ClNa, Cl_2Ca, ClK, Cl_2Mg, Cl_2Sr, SO_4Na_2, HCO_3Na, BrNa et sur l'acide borique H_3BO_3, au moyen d'un spectrophotomètre photoélectrique (3) éclairé par une lampe à hydrogène; on faisait défiler successivement le spectre de l'eau distillée, de la solution, et à nouveau de l'eau distillée; l'eau et la solution étaient placées dans une cuve de matière plastique à fenêtres de quartz de 25 cm de long.

Les résultats d'une première série de mesures sont donnés dans le tableau ci-après sous la forme $\log t$, t étant le facteur de transmission dû au sel dans la solution à la concentration 100 c sous 25 cm; si l'on peut admettre la loi de Beer dans une gamme aussi étendue de concentration, t est également le facteur de transmission du sel envisagé dans 25 m d'eau de mer. L'erreur possible sur ces mesures (poussières en suspension dans l'eau et dans la solution, imprécision sur la concentration si le sel n'est pas bien sec, erreur instrumentale) peut atteindre 10 % dans un sens ou dans l'autre; il peut s'y ajouter, d'une façon imprévisible, une erreur par excès due à la présence d'une trace d'impureté très absorbante dans un sel. Dans la colonne 11 du tableau, nous avons porté les valeurs de $\log t_e$, t_e étant le facteur de transmission de 25 m d'eau distillée, d'après nos mesures antérieures (4), et dans la colonne 12, $\log t_s$ qui est la somme des $\log t$ des colonnes 2 à 10 et représente la transmission des sels contenus dans 25 m d'eau de mer.

Il semble donc que les sels ajoutent dans l'eau de mer une absorption qui est de l'ordre de 1/2 à 3/4 de l'absorption de l'eau pure; les principaux sels, sauf ClK, ont des rôles, qui, bien que différents, restent du même ordre de grandeur.

(1) *J. Opt. Soc. Amer.*, 17, 1928, p. 15.
(2) H. U. Sverdrup, M. W. Johnson et R. H. Fleming, *Chemistry and General Biology*, New York, Prentice Hall, 1946.
(3) J. Lenoble, *Optica Acta* (sous presse).
(4) J. Lenoble et B. Saint-Guily, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 954.

	Log *t*.									Log t_c.	Log t_s	$\frac{\text{Log } t_s}{\text{Log } t_e}$.
Sel	ClNa	Cl_2Ca	ClK	Cl_2Mg	Cl_2Sr	SO_4Na_2	HCO_3Na	BrNa	H_3BO_3.			
c (g/l de solution)	23,4.	1,11.	0,725.	4,98.	0,0235.	3,92.	0,193.	0,084.	0,026.			
λ (Å).												
4000	0,18	0,14	0,00	0,26	0,00	0,11	0,03	0,00	0,00	1,30	0,72	0,55
3900	0,20	0,16	0,00	0,28	0,00	0,12	0,03	0,00	0,00	1,40	0,79	0,56
3800	0,23	0,17	0,00	0,33	0,00	0,13	0,04	0,00	0,00	1,52	0,90	0,59
3700	0,27	0,18	0,00	0,41	0,00	0,14	0,05	0,00	0,00	1,62	1,05	0,64
3600	0,31	0,19	0,00	0,45	0,00	0,15	0,06	0,00	0,00	1,72	1,15	0,67
3500	0,36	0,20	0,01	0,46	0,00	0,16	0,07	0,00	0,01	1,95	1,27	0,65
3400	0,43	0,22	0,01	0,50	0,00	0,18	0,09	0,00	0,01	2,18	1,44	0,65
3300	0,50	0,24	0,01	0,53	0,00	0,19	0,10	0,00	0,01	2,38	1,58	0,66
3200	0,53	0,26	0,01	0,55	0,00	0,21	0,11	0,00	0,01	2,50	1,68	0,67
3100	0,66	0,29	0,01	0,59	0,00	0,27	0,15	0,00	0,01	2,82	1,98	0,70
3000	0,83	0,34	0,02	0,67	0,00	0,31	0,18	0,01	0,01	3,02	2,37	0,78
2900	1,08	0,37	0,02	0,79	0,00	0,39	0,22	0,01	0,01	3,70	2,89	0,78
2800	1,48	0,40	0,03	0,93	0,00	0,49	0,25	0,01	0,01	4,45	3,60	0,81
2700	2,05	0,43	0,05	1,23	0,00	0,58	0,29	0,01	0,01	5,52	4,65	0,83
2600	2,10	0,47	0,07	1,31	0,01	0,62	0,32	0,02	0,01	6,72	4,90	0,74
2500	2,02	0,52	0,07	1,45	0,01	0,63	0,37	0,02	0,01	8,15	5,10	0,63

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La nutrition azotée de l'épi de Maïs.* Note (*) de MM. **Jules Carles**, **Louis Soubiès** et **Roger Gadet**, présentée par M. Raoul Combes.

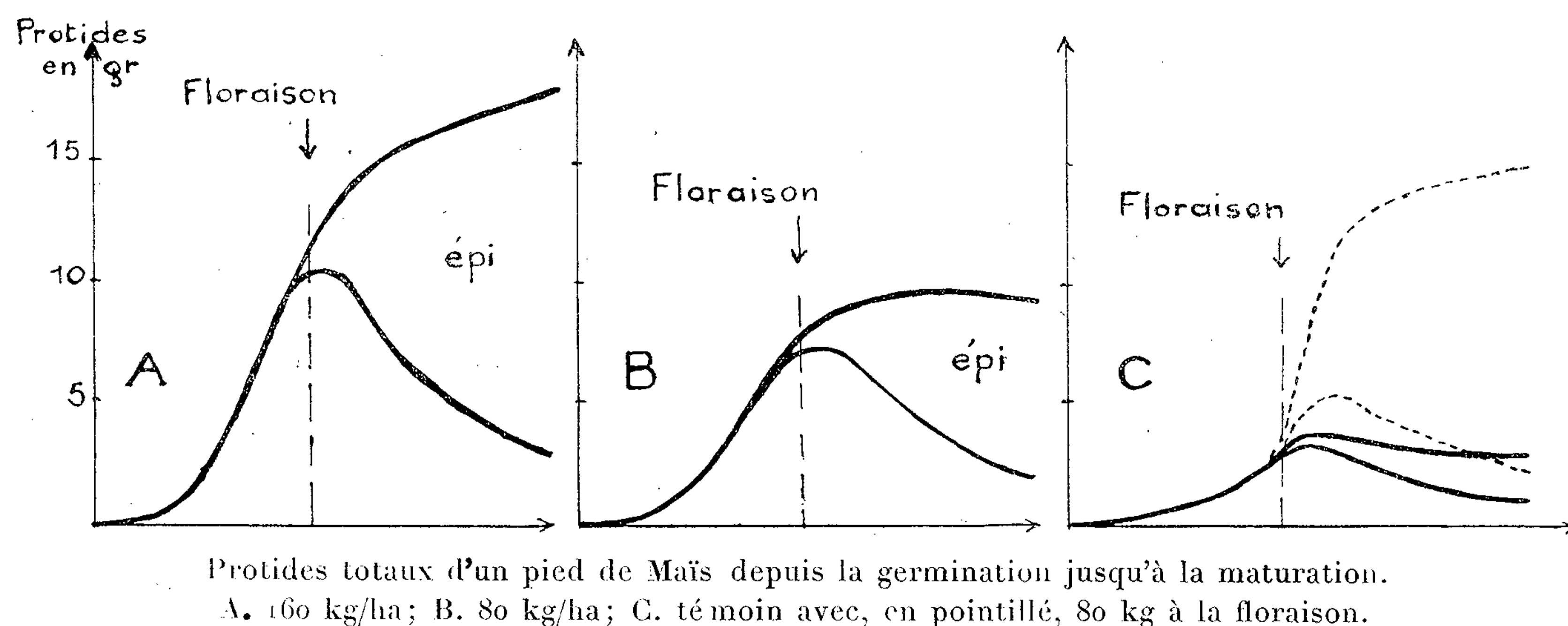
L'épi de Maïs se construit aux dépens de la tige et des feuilles qui lui cèdent les trois quarts de leurs protides; si de l'azote est fourni tardivement, il s'ajoutera presque tout entier à celui des grains dont le poids augmente considérablement et qui représentent une plus grande partie du poids total.

Malgré d'importantes différences provenant de sa structure, le Maïs suit dans son développement les mêmes processus que le Blé et construit ses divers organes l'un après l'autre, successivement. Ces deux céréales diffèrent surtout par l'époque de leur ramification, précoce pour le Blé, tardive pour le Maïs. La ramification du Blé (tallage) commence souvent dès la première feuille, mais les brins les plus vigoureux ne sont pas les derniers qui sont toujours avortés; le Maïs développe ses ramifications porteuses de l'épi femelle lorsque la tige a fini de croître : la plus vigoureuse, la seule développée souvent, est la plus élevée, tandis qu'à l'aisselle des feuilles plus anciennes sont les épis de plus en plus avortés.

Le développement du Maïs, qui ne connaîtra pas de temps d'arrêt, voit les limbes représenter d'abord la presque totalité de la plante. Bientôt se développent les gaines et les entre-nœuds; les feuilles (limbes + gaine) ne repré-

(*) Séance du 30 janvier 1956.

sentent plus que les deux tiers du poids de la plante au moment où l'épi va sortir, moins du cinquième à maturité. Cette baisse de pourcentage, qu'accompagne une baisse de poids, démontre l'importance des migrations qui se font à l'intérieur de la plante, distribution des substances synthétisées par les limbes (glucides) ou redistribution des éléments minéraux élaborés (azote des protides).



Protides totaux d'un pied de Maïs depuis la germination jusqu'à la maturation.
A. 160 kg/ha; B. 80 kg/ha; C. témoin avec, en pointillé, 80 kg à la floraison.

Considérons des pieds de Maïs dont l'un, le témoin, est très pauvre en azote et les autres de plus en plus riches. Le poids total du premier augmente jusqu'à la fin de la floraison : la croissance est alors limitée par l'azote que la plante ne peut plus extraire du sol épuisé, et le poids sec décroît légèrement pendant la maturation. Dans la mesure où l'azote abonde, la croissance est plus importante et se poursuit plus longtemps; l'entrée d'azote peut même se poursuivre jusqu'à la maturité ainsi que l'augmentation du poids sec.

Le développement de l'épi femelle entre dans sa phase active de croissance lors de l'épiaison mâle. Les spathes se développent d'abord, jusqu'à égaler, dans les pieds très bien approvisionnés, l'ensemble de toutes les feuilles : leur substance passera dans la rafle et finalement dans les grains.

Si la plante manque d'azote, elle a déjà atteint son maximum de protides et de poids sec lors de la première apparition des besoins importants de l'épi : toute la substance de celui-ci proviendra de la seule plante (*c*).

Si la plante est bien pourvue d'azote, 80 ou 160 kg/ha, l'augmentation générale des protides se poursuit après la floraison et le drainage vers l'épi devient moins sévère (A et B).

Si la plante manque d'azote et qu'on le lui fournisse massivement à la floraison (C) cet apport tardif ne servira guère à la tige et aux feuilles qui ont fini de se construire : seuls les limbes reverdiront et s'épaissiront légèrement. Cependant, sauf l'épi mâle qui se vide toujours, la tige et les feuilles seront aussi riches en protides à la maturité qu'ils l'étaient à la floraison : si ces protides

ne s'étaient pas renouvelés, on pourrait dire que l'azote fourni n'a servi qu'à l'épi femelle.

	Poids en grammes à maturité d'un pied moyen.							
					Épi			
	Total.	Limbes.	Gaines.	Tige.	mâle.	femelle.	Rafle.	Grains.
Témoin sans N :								
poids sec......	58	11,3	4,4	9,4	1	31	5,8	21
protides.......	2,6	0,4	0,07	0,26	0,03	1,9	0,2	1,6
80 kg/ha :								
poids sec......	236	25,7	15,7	45	2,7	147	23,4	112
protides.......	8,8	0,9	0,25	0,56	0,09	7	0,4	6,3
160 kg/ha :								
poids sec......	301	30	17,6	37,2	2,5	214	31	162
protides.......	18	1,7	0,4	0,8	0,1	15,2	0,7	14
80 kg/ha floraison :								
poids sec......	246	20	11,2	27,1	1	186	30,6	139
protides.......	14,8	1	2,1	0,8	0,03	12,6	0,8	11,3

En somme, si nous considérons le drainage des protides vers l'épi femelle, les premières parties à se vider sont l'épi mâle, puis la tige et les gaines et, finalement, les limbes, le milieu extérieur compensant ou freinant ces pertes.

Quoi qu'il en soit, nous retrouvons ici l'intérêt signalé chez le Blé ([1]) à la fourniture retardée des engrais azotés, la nutrition tardive contribuant directement à la croissance de l'épi et non à celle d'organes qui ne peuvent fournir aux grains qu'une partie de leur substance.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Entrée dans le tubercule de semence de pomme de terre, pendant le premier développement, de* $PO_4^{\equiv}$ *provenant du milieu extérieur.* Note de M. **Yves Coïc** et Mlle **Geneviève Vandewalle**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le tubercule de semence de pomme de terre contient en réserve des substances organiques et minérales qui assurent le développement de la jeune plante. Lorsque le tubercule de semence est mis en terre à une époque favorable, ses réserves sont rapidement solubilisées, puis utilisées pour la formation de la jeune plante. La plupart des matières minérales (P, K, Mg, etc.) disparaissent progressivement. Par contre, le calcium s'accumule ([1]) dans le tubercule et du manganèse y entre certainement ([2]), ce qui nous fait supposer

([1]) J. Carles, L. Soubiès et R. Gadet, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1457, et **237**, 1953, p. 1758.

([1]) Kellermann, *Ann. Agron.*, **4**, 1878, p. 615-618.

([2]) Y. Coïc, Mlle G. de Baisse et M. Coppenet, *Ann. Agron.*, 1951, p. 31-46.

que d'autres éléments minéraux, ceux cités ci-dessus par exemple, pénètrent dans le tubercule bien que nous constations que le bilan entrée-sortie soit toujours négatif.

Pour montrer les entrées de Phosphore, nous avons marqué, à l'aide de P^{32}, l'acide phosphorique du milieu extérieur (terre contenant, par kilogramme, environ 290 mg d'acide phosphorique « isotopiquement échangeable »).

	Plantation. 7 avril.		18 avril.	25 avril.	2 mai.	13 mai.
Radioactivité spécifique (*) (coups/mn par mg P_2O_5)......	Tiges et feuilles		1 380	4 170	5 640	6 600
	Tubercules de semences. C.	*c*	122	2 950	1 070	920
		m	45	3 640	520	480
	Tubercules de semences. T.	*c*	66	740	380	350
		m	48	2 650	290	200
Radioactivité totale (*) de 10 tubercules (coups/mn).......	Tiges et feuilles		114 000	855 000	2 142 000	1 728 000
	Tubercules de semence		45 400	1 417 000	209 000	189 000
	Tubercules nouveaux		–	–	–	577 000

(*) La radioactivité déterminée est ramenée à sa valeur au départ de l'expérience C, couronne; T, talon; *c*, partie corticale; *m*, partie médullaire.

Des résultats exprimés dans le tableau ci-dessus, nous pouvons dire :

1° Que du $PO_4^{\equiv}$ originaire du milieu extérieur a pénétré dans le tubercule de semence. Lors du deuxième prélèvement, il se trouve même plus de radioactivité totale dans les tubercules que dans les feuilles et tiges correspondantes.

2° Le fait que la radioactivité spécifique du tubercule passe par un maximum au cours de l'épuisement de ses réserves peut s'interpréter ainsi : toutes les combinaisons de l'acide phosphorique du tubercule n'ont pas eu leur acide phosphorique en partie échangé avec l'ion phosphorique provenant du milieu extérieur. Si certaines molécules ont leur acide phosphorique en partie échangé, ce sont celles résultant du catabolisme enzymatique et qui se trouvent sur les lieux de ce catabolisme ainsi que sur les lieux de migration. Quoi qu'il en soit, l'acide phosphorique du milieu extérieur se dirige vers ces lieux.

3° La grande partie de $PO_4^{\equiv}$ entré dans le tubercule l'a quitté après le deuxième prélèvement. La radioactivité spécifique de l'acide phosphorique pénétrant dans la plante étant approximativement de 8 000, on peut dire qu'il est passé au minimum 180 mg de P_2O_5 originaire du milieu extérieur dans 10 tubercules.

L'acide phosphorique originaire du milieu extérieur et entré dans le tubercule de semence a suivi la voie d'absorption normale par les racines comme le montre l'expérience suivante conduite en même temps et de la même façon que la précédente, mais où le tubercule est entouré de terre « non marquée », toute la radioactivité du P^{32} étant concentrée dans la terre située au-dessous et non en contact des tubercules.

			18 avril.	25 avril.	2 mai.	13 mai.
Radioactivité spécifique.	Tiges et feuilles		140	1 800	5 300	5 900
	Tubercules de semence. C	*c*	21	670	620	920
		m	4	440	260	500
	Tubercules de semence. T	*c*	10	290	150	200
		m	4	2 400	110	170
Radioactivité totale.	Tiges et feuilles		9 000	325 000	1 978 000	1 638 000
	Tubercules de semence		6 000	396 000	1 110 000	171 000
	Tubercules nouveaux		–	–	–	656 000

Dans les deux expériences, il est entré, en principe, la même quantité de $PO_4^{\equiv}$ dans les différents organes de la pomme de terre. Au début les racines absorbent l'acide phosphorique non marqué situé dans la zone environnant le tubercule, puis elles atteignent la zone à P^{32}, absorbent $PO_4^{\equiv}$ situé dans cette zone. Le 25 avril, le tubercule contient une plus forte quantité de $PO_4^{\equiv}$ absorbé dans cette zone que les tiges et les feuilles. A partir de cette date, le $PO_4^{\equiv}$ absorbé dans la couche située au-dessous du tubercule devient prépondérant.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution cytologique du méristème apical de* Scabiosa ukranica *L. de la graine à l'inflorescence*. Note (*) de Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Roger Heim.

Chez *Scabiosa ukranica*, la germination est accompagnée d'une dédifférenciation générale des cellules de l'apex. L'induction photopériodique est matérialisée, dans le méristème de l'axe principal, par la dédifférenciation des cellules tunicales axiales ; le stade *préfloral* constitue une étape apparemment irréversible pour l'évolution de la plante.

Nous avons précédemment étudié le fonctionnement végétatif de *Scabiosa ukranica* (1), nous préciserons ici l'évolution cytologique du méristème, de la graine à l'inflorescence.

Dans la graine, les cellules de l'apex, encombrées de grains d'aleurone et de paraplasme, possèdent toutes des noyaux et des nucléoles de petite taille; leur cytoplasme est très chromophile.

Dès l'hydratation germinative, les grains d'aleurone se résorbent à partir des flancs de l'apex; les noyaux et les nucléoles augmentent de volume; dans tous les territoires du point végétatif, les mitochondries s'associent en chaînettes plus ou moins longues (*fig.* 1). Quelques mitoses apparaissent alors à l'aisselle des deux premiers primordiums formés; simultanément, le chondriome de ces régions se résout en éléments plus courts. Les vacuoles, nées de l'hydratation

(*) Séance du 30 janvier 1956.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1461.

des grains d'aleurone, d'abord assez volumineuses, se réduisent tandis que noyaux et nucléoles conservent une taille constante (*fig.* 2).

Au cours de la germination, les cellules de l'apex subissent ainsi une *dédifférenciation* rapide, accusant plus spécialement l'état méristématique dans les régions latérales et subterminales du méristème (anneau initial); la reprise de l'activité prolifératrice est précédée par l'hydrolyse de la quasi-totalité des réserves.

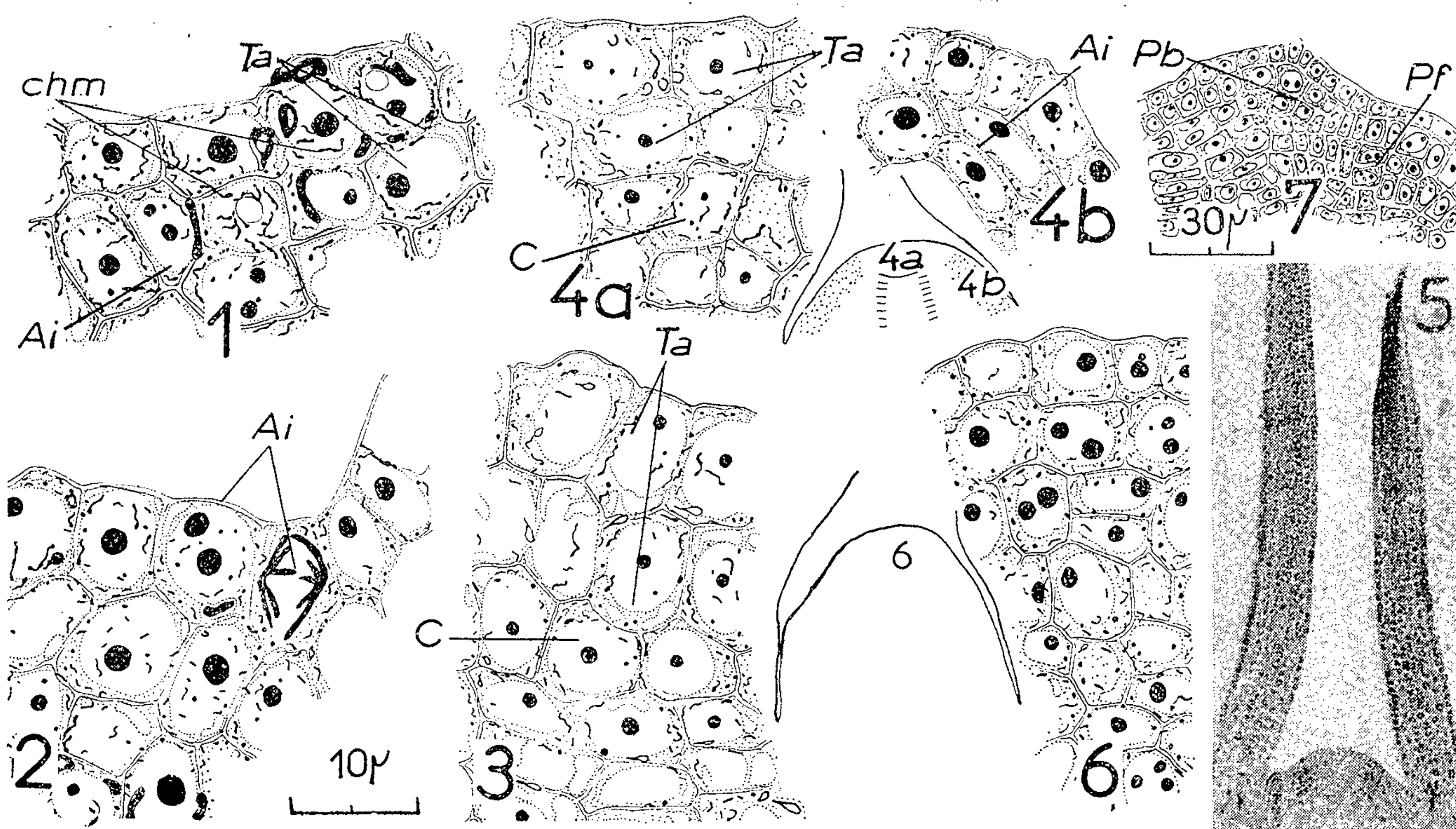


Fig 1. — Associations linéaires de mitochondries dues à l'hydratation.
Fig. 2 à 4. — *Voir* texte.
Fig. 5. — Coloration de Brachet réalisée sur un apex végétatif, initiant des feuilles entières et montrant l'anneau initial.
Fig. 6. — Méristème d'attente en voie de dédifférenciation.
Fig. 7. — *Voir* texte; *Ai*, anneau initial; *C*, corpus; *chm*, chaînettes mitochondriales; *Ta*, *tunica* axiale; *Pb*, protubérance bractéale; *Pf*, protubérance florale.

Dans la jeune plante, la zone apicale axiale, très étroite, est parfois atteinte par les mitoses de régénération apparaissant, à chaque plastochrone, à l'aisselle des deux derniers primordiums formés. Elle montre cependant, surtout dans sa partie tunicale, des caractères moins méristématiques que dans l'anneau initial : plastes assez nombreux, associations linéaires des mitochondries, grandes vacuoles, diminution considérable du volume des nucléoles (*fig.* 3). Dans le *corpus* très réduit, constamment absorbé par le méristème médullaire([1]), les plastes sont rares et les vacuoles plus petites (*fig.* 3).

Au cours des plastochrones successifs, l'apex augmente de taille, tandis que le méristème d'attente s'individualise de plus en plus. Les mitoses axiales, consécutives à la régénération de l'anneau initial, sont, de ce fait, moins fré-

quentes et les différences cytologiques, entre les divers territoires du méristème, s'accusent plus fortement. Les figures 4*a* et 4*b* représentent l'état cytologique du méristème d'attente et de l'anneau initial en fin de période végétative. L'apex a alors environ formé vingt paires de feuilles pennatiséquées.

Si la plante, parvenue en fin de période végétative, est soumise à des jours longs (16 h), la tige s'allonge et les organes latéraux initiés par l'apex, sont, alors, en forme de lanières minces et étroites. Le méristème continue à augmenter de taille grâce à la prolifération des cellules du *corpus*, mais l'anneau initial demeure fonctionnel (*fig.* 5) : le *stade intermédiaire* est atteint. L'initiation des organes latéraux entiers est toujours précédée, vers le lieu de leur formation, par un accroissement horizontal de l'anneau initial, réalisé par des mitoses anticlines de la *tunica* latérale. Ces organes, formés sur des *soubassements* par un apex où la *tunica* apicale axiale est inactive et l'anneau initial fonctionnel, ont donc la valeur de feuilles. Si maintenant, les plantes sont soumises, à nouveau, à des jours courts (8 h), l'apex redonne des feuilles pennatiséquées. Le photopériodisme provoque donc ici, comme l'annonce P. Chouard (²), des changements dans la morphogenèse des organes végétatifs, mais l'induction photopériodique n'a pas encore provoqué la transformation reproductrice du méristème. Si les jours longs sont, par contre, maintenus, après l'initiation de cinq ou six paires de feuilles entières, la *tunica* apicale axiale se dédifférencie. Les mitoses, précédemment localisées dans l'anneau initial, envahissent l'apex tout entier. Elles sont anticlines dans les deux assises tunicales et surtout périclines dans le *corpus*. L'état méristématique se propage, de proche en proche, des flancs du point végétatif, jusqu'aux cellules les plus sommitales du méristème d'attente. L'apex s'élargit et s'allonge considérablement : le *stade préfloral* est atteint. Chez *Scabiosa ukranica*, la dédifférenciation tunicale axiale commande donc le passage à ce stade ; elle traduit, au niveau de l'apex, la réception complète de l'induction photopériodique

Sur les flancs du méristème, des organes nouveaux se forment alors. Ils sont initiés par un apex déjà transformé, où la *tunica* apicale axiale est dédifférenciée ou en voie de dédifférenciation ; on n'observe aucun accroissement horizontal, vers le lieu de leur initiation ; ils naissent donc sans *soubassement* : ce sont des bractées. Quatre paires de bractées involucrales se forment ainsi successivement.

Dès l'obtention du stade *préfloral*, le retour en jours courts ne provoque plus la formation de feuilles pennatiséquées. L'apex de l'axe principal, s'engage vers le stade reproducteur sans possibilité de retour à l'état végétatif. Lorsque la *tunica* apicale axiale est dédifférenciée, l'évolution du méristème semble irréversible. Nous n'avons jamais pu observer de méristème inflorescentiel, appartenant à la tige principale, capable de redonner des feuilles (³) : ou les

(²) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 119.
(³) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1245.

fleurs avortent ou elles se développent complètement. Les cellules issues des cloisonnements périclines du *corpus* se vacuolisent à l'exception des deux ou trois assises superficielles. Le manchon méristématique et le porte méristème de Grégoire se dessinent; ce dernier dérive du *corpus* végétatif, mais le méristème inflorescentiel s'édifie aux dépens de territoires inactifs durant le stade végétatif (*tunica* et *corpus* apicaux axiaux).

Les protubérances florales naissent de cloisonnements périclines de la première assise du *corpus* qui pulvérise le méristème inflorescentiel en méristèmes floraux. Chacun de ces méristèmes est sous-tendu par une bractée réceptaculaire, formée à sa base, par des mitoses périclines sous-épidermiques. Les protubérances florales et bractéales apparaissent simultanément mais indépendamment les unes des autres. La figure 7 montre l'initiation de deux plages méristématiques, totalement indépendantes et séparées par quelques cellules moins actives. Des divisions périclines sous-épidermiques initient, ensuite, sur les protubérances florales, les pièces florales dans l'ordre suivant : involucelle, sépales, pétales, androcée, gynécée.

En conclusion, nous retiendrons trois faits :

1° Dès la germination, les cellules de l'apex se dédifférencient, au niveau de l'anneau initial surtout. La reprise de l'activité prolifératrice est postérieure à cette dédifférenciation.

2° Lors de l'édification du méristème inflorescentiel, l'état méristématique se propage, peu à peu, vers le sommet et atteint les cellules les plus-axiales. La dédifférenciation de ces cellules matérialise, à l'apex, la réception de l'induction photopériodique.

3° Lorsque le stade préfloral est atteint, le devenir du méristème est définitivement engagé.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure nucléaire chez* Pisum sativum. Note de MM. **Maurice Hocquette**, **Gérard Lambert** et **Michel Fovet**, présentée par M. Roger Heim.

A un certain nombre d'auteurs, une distinction entre le noyau interphasique et le noyau quiescent n'est pas apparue nécessaire. Nous avons précédemment montré qu'il était légitime d'opposer les aspects structuraux de ces deux états nucléaires qui sont en relation directe avec la physiologie cellulaire. L'étude du comportement du noyau de *Pisum sativum* apporte une confirmation à nos interprétations.

Le noyau de cette plante a été classé par Mlle Cécile Delay, qui pour l'ensemble de ses investigations sur l'organisation du noyau de très nombreuses Phanérogames ne signale pour chaque espèce que des variations de faible amplitude d'un type particulier, dans le groupe des « noyaux réticulés sans chromocentres ».

Nous avons étudié cytologiquement deux races de pois : pois rond, amylacé, et pois ridé, sucré.

L'observation des aspects nucléaires dans les différentes zones de la racine de ces deux races montre des modifications structurales lorsqu'on passe des noyaux du périblème et du plérome à ceux des tissus différenciés supra-méristématiques. Le noyau interphasique, de volume relativement faible, strictement réticulé, offre un reticulum sans chromocentres, tandis qu'il en existe de nombreux, constituant des empâtements du réseau, dans le noyau quiescent. D'autre part, de la comparaison des noyaux de la race amylacée et de la race ridée il ressort que les derniers présentent par rapport aux premiers une augmentation du nombre des condensations chromophiles. Ainsi, dans la racine même se manifeste une différence de structure entre le noyau du méristème et celui des tissus différenciés et elle est plus marquée chez le pois ridé que chez le pois amylacé.

Pour les deux races, nous avons examiné, dans les conditions physiologiques qui ont déjà été exposées — jeûne suivi d'une régénération en présence de glucides et d'autres substances le — comportement des noyaux des axes hypocotylés, qui sont des noyaux quiescents. Le jeûne amène une diminution de volume du noyau, l'effacement et la disparition presque complète des travées du réseau, une diminution du nombre et du volume des chromocentres, une diminution de volume du nucléole et quelquefois même sa disparition totale. En ce qui concerne plus spécialement les chromocentres, leur nombre passe en 7 jours de jeûne (limite de la durée du jeûne pour la race amylacée) de 12 environ à 5, pour le pois amylacé, et de 17 ou 20 à 12 ou 10, pour le pois ridé (qui n'est pas un polyploïde). Par un jeûne de 7 jours on peut donc provoquer la transformation d'un type de noyau quiescent de la race ridée en celui de la race amylacée. Un jeûne de 9 jours (limite de la durée du jeûne pour la race ridée) fait descendre pour le pois ridé le nombre de chromocentres à 8.

La régénération cellulaire sur une solution de saccharose conduit à un renforcement des travées du réseau, à une augmentation de volume du nucléole et à sa réapparition dans les cas où il avait disparu, à l'augmentation surtout du nombre et du volume des chromocentres. Ces modifications sont nettement apparentes pour les deux races de pois mais, plus que toute autre chose, il faut noter qu'au cours de ces expériences on amène, à un moment donné, par l'action des glucides solubles, la structure d'un noyau de la race amylacée à celle de la race ridée.

On peut donc, expérimentalement, donner à un noyau quiescent de pois ridé la structure de celui de pois amylacé ou inversement.

L'addition d'auxines à la solution de saccharose, notamment de pantothénate de sodium, provoque un épaississement des travées du réseau et une tendance à la prophase. L'acide folique n'a pas sur les cellules de pois

une action aussi nette que celle que nous avons antérieurement décrite pour le haricot; il se produit une lobation des noyaux mais elle n'est suivie de fragmentation que sous l'influence combinée des auxines. Dans toutes les expériences, le mésoinositol s'est montré très toxique, même à des doses infimes.

Les aspects nucléaires apparaissent donc comme étant très nettement en relation avec la physiologie cellulaire, d'une façon plus précise avec le métabolisme des sucres et leur intervention dans les synthèses protidiques auxquelles les chromocentres dont le nombre traduit morphologiquement le rythme semblent participer activement.

Le comportement différent des deux races de pois met, en effet, bien en évidence que la morphologie nucléaire et la synthèse protidique sont liées à un équilibre entre les formes glucidiques (amidon, glucides solubles) variable avec les races envisagées, à la quantité, par conséquent, de glucides solubles présents à un moment donné dans la cellule et finalement à leur participation aux synthèses. Dans le même ordre d'idées, soulignons encore que les axes hypocotylés de pois ridé supportent le jeûne plus longtemps que ceux de l'autre race.

Enfin, le *type* nucléaire paraît, hormis les cas extrêmes de noyaux à constitution nettement marquée, ne pouvoir être défini que pour des tissus déterminés puisque, chez *Pisum sativum*, le noyau est réticulé dans les méristèmes, semi-réticulé à nombre variable de chromocentres dans d'autres tissus, et même presque aréticulé dans certaines conditions.

ENDOCRINOLOGIE. — *Variation de la fixation de thyroxine par la neurhypophyse en fonction de son état physiologique.* Note de MM. **François Morel** et **Claude Simon**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Lapin, 2 h après l'injection de thyroxine marquée, on mesure dans la neurhypophyse une radioactivité plus élevée lorsque la fonction antidiurétique de cette glande a été stimulée que lorsqu'elle a été mise au repos.

Deux heures après l'administration intraveineuse de thyroxine marquée, R. Courrier et coll. ([1]), ([2]) ont observé chez le Lapin une fixation élective de radioactivité par l'hypophyse. Des expériences ultérieures ([3]), ([4]) ont précisé que cette fixation s'effectue dans la neurhypophyse et non dans l'antéhypophyse. De plus, la thyroxine endogène se comporte comme la thyroxine injectée ([5]).

([1]) F. Joliot, R. Courrier, A. Moreau et P. Süe, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 325.
([2]) R. Courrier, A. Moreau, M. Marois et F. Morel, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 935.
([3]) R. Courrier, A. Moreau, M. Marois et F. Morel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 776.
([4]) J. M. Jensen et D. E. Clark, *J. Lab. Clin. Med.*, 38, 1951, p. 663.
([5]) H. A. Sloviter et F. Morel, *Fed. Proc.*, 14, 1955, n° 916.

Le but de ce travail est de rechercher une corrélation éventuelle entre la fixation de thyroxine par la neurhypophyse et l'état fonctionnel simultané de cette glande, que nous avons fait varier en stimulant ou en freinant la libération d'hormone antidiurétique.

Technique. — Des lapins, pesant 2 kg en moyenne, sont répartis en deux groupes :

— Les animaux du Groupe I, à jeun depuis 48 h, reçoivent une double *surcharge en eau* (deux fois 40 ml/kg par voie intragastrique, à 1 h d'intervalle).

— Les animaux du Groupe II, reçoivent une double *surcharge en sel* (deux fois 8 ml de chlorure de sodium à 10 %/kg, à 1 h d'intervalle), soit par voie intragastrique (jeûne de 48 h), soit par voie sous-cutanée (sans jeûne).

— Chez tous les lapins, au moment de la deuxième surcharge, on vide la vessie par sondage et l'on injecte par voie intraveineuse de la thyroxine marquée ([6]) à des doses s'échelonnant de 6 à 35 μg/kg selon les expériences.

Deux heures après, les urines sécrétées sont récoltées, les animaux sacrifiés; du sang est recueilli et centrifugé. Les hypophyses sont prélevées, les deux lobes séparés et pesés frais.

La radioactivité *totale* de chacun des lobes et du plasma est mesurée, soit directement après étalement et dessiccation, avec une « géométrie » comparable, soit après individualisation chimique des fractions iodées organique et minérale.

Les résultats sont exprimés par le rapport de la radioactivité de 1 mg de tissu à la radioactivité de 1 mg de plasma.

L'état physiologique de la neurhypophyse est apprécié par la concentration du sodium (mg/ml) dans l'urine émise pendant les 2 h de l'expérience.

Résultats. — L'ensemble des résultats porte sur 36 lapins, 18 ont reçu une surcharge en eau, 18 une surcharge en sel.

Le tableau ci-joint groupe, à titre d'exemple, les détails de quelques expériences.

La très faible concentration du sodium urinaire chez les animaux du premier groupe, de l'ordre de celle que l'on observe dans le diabète insipide, atteste que la posthypophyse de ces animaux n'a pas libéré d'hormone antidiurétique pendant la période de contact avec la thyroxine marquée.

Inversement, dans le deuxième groupe, l'hypertonie de l'urine émise prouve la décharge d'hormone antidiurétique pendant cette période.

([6]) L-thyroxine marquée (^{131}I) reçue de Amersham.

Date.	N°	Poids (kg).	Dose de thyroxine (µg/kg).	Radioactivité de 1 mg d'hypophyse. / Radioactivité de 1 mg de plamas — Posthypophyse / Plasma.	Antéhypophyse / Plasma.	État physiologique — Surcharge.	Concentration Na dans l'urine (mg/ml).
17 oct. 1955...	1	2,230	12,5	1,76	0,22	Eau	0,320
» ...	2	2,285	12,5	1,59	0,23		0,120
» ...	3	1,850	12,5	1,60	0,17		0,044
28 déc. 1955...	8	2,250	15	1,75	0,45		0,034
» ...	9	1,735	15	1,91	0,33		0,039
» ...	10	2,025	15	1,85	0,40		0,133
30 déc. 1955...	12	2,070	18	1,47	0,44		0,042
» ...	13	2,155	18	1,96	0,33		0,143
17 oct. 1955...	4	2,055	12,5	3,58	0,15	ClNa hyper-tonique	6,6
» ...	5	1,795	12,5	2,09	0,25		6,2
24 oct. 1955...	6	2,760	35	3,29	0,32		7,0
» ...	7	2,320	13	3,34	0,58		8,0
28 déc. 1955...	11	1,890	15	2,04	0,41		9,15
30 déc. 1955...	14	2,045	18	2,97	0,44		3,3
» ...	15	2,435	18	2,54	0,37		5,1

Ces résultats montrent que :

a. Les rapports trouvés pour l'antéhypophyse confirment l'absence de fixation de la thyroxine à ce niveau. De plus, il n'y a pas de différence entre les moyennes des deux groupes de 18 animaux ($m_1 = 0{,}33$; $m_2 = 0{,}34$).

b. Les rapports trouvés pour la posthypophyse sont toujours supérieurs à 1, indiquant un enrichissement électif du tissu neurohypophysaire en radioactivité après administration de thyroxine marquée (^{131}I).

De plus, l'intensité de ce processus est liée à l'état physiologique simultané de la neurhypophyse.

La différence entre les deux groupes est hautement significative :

$$\text{Moyenne des rapports } \frac{\text{posthypophyse}}{\text{plasma}} \text{ du groupe I} = 1{,}76,$$
$$\text{» » » II} = 2{,}45.$$
$$t = 3{,}95, \quad n = 35, \quad p < 0{,}001.$$

Dans les conditions expérimentales choisies (2 h après l'injection de thyroxine marquée) la radioactivité de la posthypophyse est élevée quand on stimule la libération d'hormone antidiurétique; elle est basse quand on met la glande au repos physiologique.

La séparation chimique des produits iodés marqués présents dans les lobes hypophysaires et dans le plasma indique pour la fraction organique des rapports semblables à ceux calculés pour la radioactivité totale. Les résultats détaillés en seront précisés dans une publication ultérieure.

HISTOCHIMIE. — *Discrimination histochimique entre des fibres musculaires striées de la Grenouille commandées par des systèmes moteurs différents.* Note (*) de M. **René Couteaux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les deux systèmes moteurs qui commandent la musculature striée de la Grenouille peuvent être aisément identifiés grâce aux particularités des jonctions neuromusculaires. Les fibres musculaires qu'ils innervent respectivement se distinguent par de notables différences dans la quantité de leurs inclusions lipidiques et dans la quantité de cholinestérase qui siège au niveau des jonctions musculo-tendineuses.

Les Batraciens anoures sont actuellement les seuls Vertébrés où la preuve de l'hétérogénéité fonctionnelle de la musculature striée ait été apportée de manière vraiment indiscutable.

Grâce à toute une série de recherches pharmacodynamiques et électrophysiologiques, inaugurées en 1928 avec les observations de Sommerkamp (1), il est maintenant possible d'affirmer l'existence chez la Grenouille de deux systèmes moteurs, l'un à fibres nerveuses de gros calibre, dont la stimulation détermine la secousse musculaire du type ordinaire, l'autre, à fibres nerveuses de petit calibre, dont l'activité n'entraîne pas de secousse musculaire, mais un raccourcissement beaucoup plus limité, s'établissant lentement et s'accroissant par sommation.

Les modes de terminaison de ces deux innervations ont été également définis. On pouvait se demander si ces deux systèmes moteurs mettent en jeu les mêmes fibres musculaires — le fonctionnement de chacune de ces fibres présenterait alors, comme chez les Crustacés, deux modalités extrêmement différentes — ou si les fibres musculaires commandées par ces deux systèmes sont différentes. C'est cette dernière hypothèse que Kuffler (2), en se fondant sur des arguments d'ordre physiologique, considérait comme la plus probable. De nouvelles recherches sur l'innervation motrice des muscles striés de la Grenouille ont permis d'en établir la validité. Günther (3) a montré qu'au niveau du faisceau de fibres musculaires à contraction « lente » (*Tonusbündel* de Sommerkamp) du muscle iliofibulaire peuvent être observées de nombreuses terminaisons d'un type très différent de celui des terminaisons motrices ordinaires de la Grenouille, mais qu'on ne rencontre en revanche que ces dernières au niveau des muscles à contraction rapide tels que la portion distale de l'iliofibulaire ou le sartorius. L'ensemble des observations de Günther plaide en faveur d'une différence de nature des fibres musculaires innervées par les deux

(*) Séance du 19 décembre 1955.

(1) *Arch. exp. Path. u. Pharm.*, 128, 1928, p. 99.

(2) *Arch. Sciences phys.*, 3, 1949, p. 613.

(3) *Anat. Anz.*, 97, 1949, p. 175.

systèmes moteurs. En examinant sur toute leur longueur, après une coloration neurofibrillaire, de nombreuses fibres musculaires appartenant à des faisceaux « lents », nous avons pu confirmer que les deux types de terminaisons ne coexistent jamais sur une même fibre et montrer, par surcroît, que les terminaisons propres aux faisceaux « lents » se rencontrent à plusieurs niveaux de la même fibre musculaire ([4]), ([5]), ce qui s'accordait avec des présomptions formulées antérieurement par des physiologistes, notamment par Kuffler ([2]).

L'emploi d'une méthode de détection des cholinestérases (méthode de Koelle à l'acétylthiocholine) permet d'apporter sur les terminaisons du système moteur à fibres nerveuses de petit calibre de nouvelles précisions. Il est en effet possible de mettre en évidence chez la Grenouille, au niveau des terminaisons spéciales du faisceau « lent » de l'iliofibulaire, une concentration élective de cholinestérase, qui atteste le caractère moteur de ces terminaisons et fournit sur le niveau même où s'effectue leur jonction avec les fibres musculaires des informations remarquablement claires.

Une fois défini ce type singulier de jonction neuro-musculaire qui comprend de nombreuses « aires motrices » distribuées à intervalles inégaux sur toute la longueur de la fibre musculaire, et que nous n'avons jamais vu coexister avec le type ordinaire sur la même fibre, il restait à prouver que les fibres innervées par les deux systèmes moteurs se distinguent réellement les unes des autres par des caractères intrinsèques.

Comme chez tous les Vertébrés, les fibres musculaires striées de la Grenouille offrent à première vue une très grande diversité de structure. Il y avait lieu, devant ce polymorphisme, de rechercher si certaines différences observées entre les fibres se trouvent liées de quelque manière aux différences d'innervation et de fonction qui les partagent en deux catégories bien tranchées.

De tous les caractères qui distinguent les unes des autres les fibres musculaires de la Grenouille, quelques-uns paraissent appartenir en propre aux fibres « lentes ». Nous envisagerons ici deux d'entre eux qui suffisent, semble-t-il, à faire de l'ensemble de ces fibres une catégorie nettement délimitée. Le premier de ces caractères distinctifs concerne les inclusions lipidiques, dont on sait depuis longtemps qu'elles se distribuent souvent très inégalement entre les fibres musculaires d'une même muscle de vertébré. Ortmann ([6]) a récemment souligné la netteté avec laquelle se sépare de toutes les autres, chez la Grenouille, une catégorie de fibres musculaires dépourvues d'inclusions lipidiques. En combinant la méthode

([4]) *C. R. Assoc. Anat.*, 73, 1952, p. 264.
([5]) Couteaux, *Intern. Rev. Cyt.*, 4, 1955, p. 335.
([6]) *Verhandl. Anat. Ges.*, 49, 1951, p. 69.

à l'acétylthiocholine et la coloration des lipides par le noir soudan B, nous avons constaté que les fibres « lentes » se distinguent de toutes les autres par leur extrême pauvreté en inclusions lipidiques. Une autre différence importante entre fibres « lentes » et fibres « rapides » concerne la concentration de cholinestérase, décelable histochimiquement, qui siège au niveau de la jonction musculo-tendineuse ([7]). A l'inverse de ce qu'on observe au niveau des appareils sous-neuraux de ces deux sortes de fibres, l'activité cholinestérasique apparaît beaucoup plus forte au niveau des insertions des fibres « lentes » qu'au niveau de celles des fibres « rapides ».

D'autres critères peuvent être envisagés pour distinguer les deux sortes de fibres, et notamment celui que proposent Krüger ([8]) et ses collaborateurs, à savoir le mode de distribution des myofibrilles à l'intérieur de la fibre. Selon ces auteurs, dont la conception a été formulée dès 1930 ([9]), l'existence de colonnettes (*Saülchen*) constituerait un trait fondamental des fibres « lentes ». Cette distinction, qui vaut, d'après Krüger, pour la plupart des Vertébrés, s'appliquerait remarquablement bien aux muscles de la Grenouille, si l'on admet avec Ortmann ([6]) que les fibres les plus pauvres en inclusions lipidiques présentent des colonnettes et sont seules à en présenter.

ZOOLOGIE. — *Adaptation à la vie anadromique d'*Hemiramphus picarti *C. et V.* 1846, *poisson nouveau pour le Maroc.* Note de M. **Jean Furnestin**, présentée par M. Louis Fage.

Lorsqu'on découvre en un fleuve que les naturalistes et les pêcheurs prospectent depuis de longues années une forme qui n'a pas été signalée, il est rare qu'on ait affaire à une espèce, à un genre, à plus forte raison à une famille, totalement nouveaux, non seulement pour la rivière considérée, mais encore pour l'ensemble du système fluvial (et maritime) d'un vaste secteur géographique.

C'est cependant ce qui s'est produit au Maroc dont la faune ichthyologique dulçaquicole et marine du versant atlantique s'enrichit, par la présente Note, d'une espèce découverte dans l'oued Sebou : *Hemiramphus picarti* C. et V. 1846, représentant le genre *Hemiramphus* Cuvier 1817, de la famille des *Hémiramphidés*, non encore décrits dans ce pays.

La famille des Hémiramphidés peuple les régions tropicales. *H. picarti* est lui-même une forme d'eau chaude, très commune dans le Golfe de

([7]) *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1974.

([8]) Krüger, *Tetanus tend Tonus der quergestreiften Skelettmuskeln*, Akad. Verlag., 1952, Leipzig.

([9]) Fürlinger, *Zool. Anz.*, 90, 1930, p. 325.

Guinée, au Sénégal et en Mauritanie où elle est recensée sous le synonyme d'*Hemiramphus schlegeli* Bleeker 1863. Mais elle remonte plus au Nord, peut-être dans la rade de Cadix d'où proviendrait le type que Cuvier et Valenciennes ont décrit et sur la côte africaine de la Méditerranée : Guichenot l'a trouvée en baie de Bône (1850) et L. Fage à Melilla (1911).

L'intérêt de notre découverte est qu'elle n'a pas été faite en mer où se tient habituellement cette espèce, mais dans un fleuve qu'elle colonise depuis les eaux saumâtres du cours inférieur influencé par la marée jusqu'aux eaux douces du cours moyen et plus haut encore, sur une longueur de plus de 250 km.

Le premier exemplaire d'*H. picarti* trouvé dans le Sebou l'a été le 11 juin 1953 au cours d'une pêche aux aloses. Par la suite, à une centaine de kilomètres de l'embouchure, au poste de Moghrane, des pêches hebdomadaires au moyen d'une senne à mailles étroites furent faites avec régularité pour connaître l'importance de cette population et son comportement au cours des saisons.

Les résultats de ces observations portant sur l'année 1953 peuvent être condensés comme suit :

— *Début juin :* apparition des Hémiramphes adultes de 10 à 15 cm (sans le bec) ayant atteint leur complète maturité sexuelle et se reproduisant; *mi-juin :* présence à la fois d'adultes en cours de reproduction et de très jeunes issus fort probablement du début de la ponte qui a dû commencer en mai; *de la mi-juin au* 15 *août :* adultes en cours de reproduction et jeunes spécimens nouvellement éclos, en grand nombre.

— *Après le* 15 *août :* les adultes deviennent moins nombreux, leurs glandes se sont vidées, la ponte est terminée. Les jeunes semblent se raréfier eux aussi; *du* 17 *au* 23 *septembre :* adultes et jeunes sont rares; *à partir du* 1[er] *octobre :* les uns et les autres ont disparu.

Ils sont descendus à la mer et ne réapparaîtront dans le cours moyen du Sebou qu'au printemps de l'année suivante.

Il est remarquable qu'*H. picarti*, espèce des mers tropicales, ait été rencontré au-delà des limites courantes de son habitat, non point en eau salée ou saumâtre mais en eau douce.

Ce comportement de poisson anadrome, potamotoque, pour une espèce considérée plutôt comme marine est le caractère le plus curieux de l'*H. picarti* du Maroc.

Nous ignorons s'il se livre à des migrations le long de la côte océane. Quoi qu'il en soit, de la zone néritique où il peut être très abondant comme l'ont prouvé des pêches récentes aux estuaires des oueds Massa, Souss et Oum-er-Rebia, il remonte au printemps le cours du Sebou — et sans doute celui des autres fleuves marocains — pour se reproduire.

A la fin de l'été, les reproducteurs quittent les rivières et regagnent la mer où les jeunes issus de la ponte printanière les accompagnent. Leur vie potamique porte donc sur quatre mois et demi environ.

Pour expliquer cette migration en eau douce suivie d'un retour à la mer, on doit, semble-t-il, faire intervenir la température.

H. picarti, poisson des eaux chaudes, a besoin, dans sa phase reproductrice, d'une température plus élevée qu'à l'ordinaire. A ce moment critique de son existence, l'océan ne lui offre que des eaux plutôt froides (18°).

Les fleuves, à leur estuaire, se présentent comme un milieu beaucoup plus chaud (22°) et les Hémiramphes en remontent le cours jusqu'aux secteurs qui leur permettent de déposer leurs œufs dans une eau de température élevée.

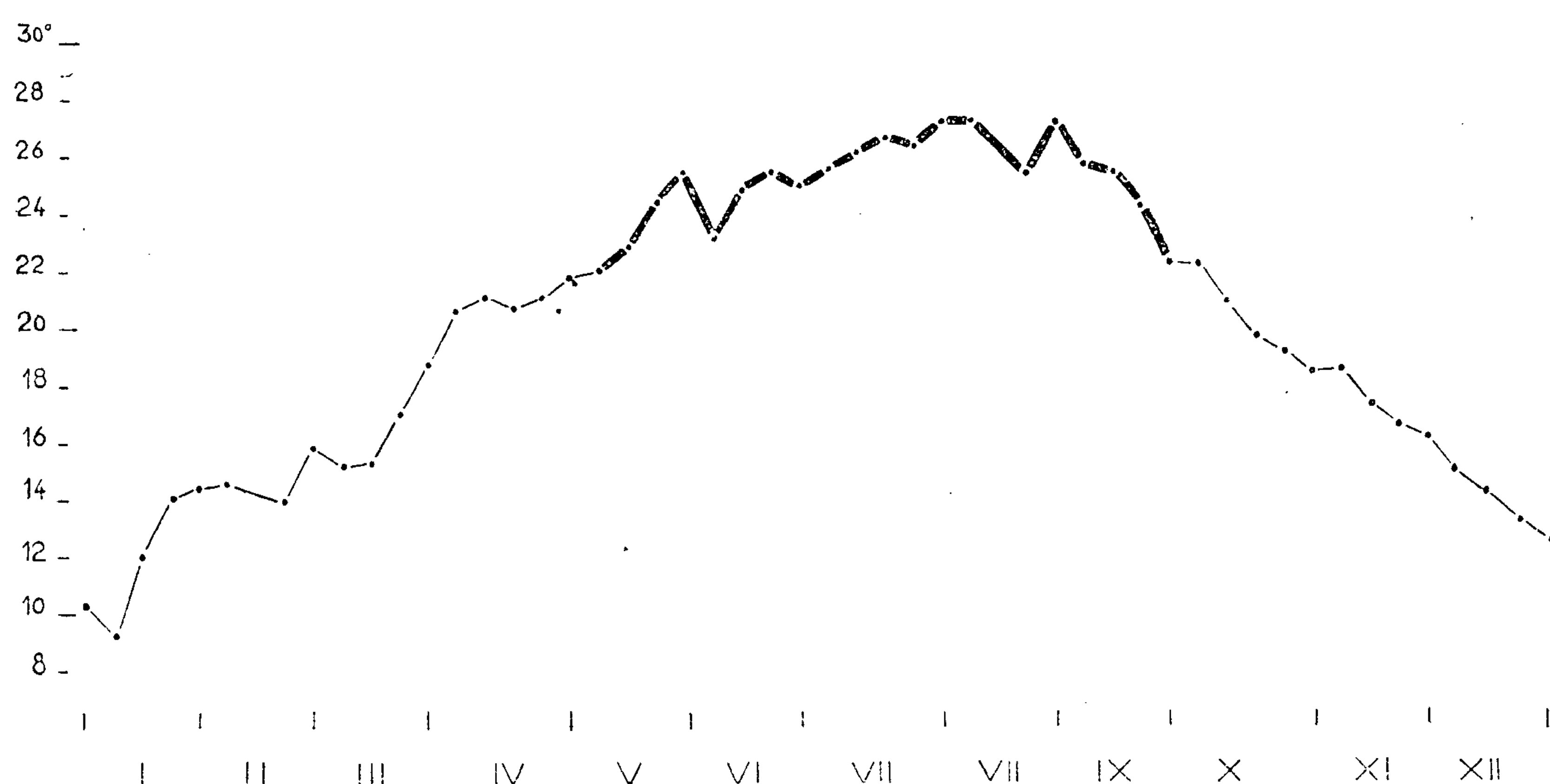


Fig. 1. — Température de l'eau de l'oued Sebou à 25 km en amont de l'embouchure (année 1953).

En effet, considérée en fonction de la courbe annuelle des températures du Sebou (*fig.* 1) prise à 25 km environ en amont de l'embouchure, la ponte de ces demi-becs se place à la période la plus chaude de l'année, au-delà de 23° avec un maximum en août-septembre dépassant 27° (et même 28° à Moghrane, lieu où ont été capturés la plupart des spécimens).

Dès la fin de septembre, les eaux douces se refroidissent beaucoup plus vite que celles de l'océan. Dans le Sebou, elles tombent rapidement au-dessous de 22°, tandis que la température de la mer se maintient au-dessus de ce chiffre jusqu'au milieu de l'automne.

Les demi-becs quittent alors le fleuve pour la zone côtière devenue plus favorable à leur biologie de poissons tropicaux.

On sait que la famille des Hémiramphidés groupe des espèces du large et des espèces de la zone côtière et que parmi ces dernières certaines remontent les rivières à marée (Day, *Fishes of India*, 1878). *H. picarti* (= *H. schlegeli*) lui-même pénètre dans l'embouchure du Sénégal, entre la mer et Saint-Louis (Steindachner, 1870) et peut, en Méditerranée, envahir

la lagune d'ailleurs très salée de la Mar Chica (Fage, 1911). Mais sur le versant océanique du Maroc il va plus loin. Il devient un véritable poisson d'eau douce puisqu'il éclot et passe ses premiers mois dans les eaux du fleuve où, adulte, il retournera pour se reproduire.

Une adaptation aussi poussée montre la grande plasticité de cette forme à laquelle vraisemblablement un concours particulier de circonstances (alternance thermique entre les eaux marines et fluviales) a permis d'exagérer sa tendance vers la vie potamique jusqu'à en faire une espèce migratrice à anadromie totale.

BIOLOGIE. — *Inactivation enzymatique d'une substance chromactive des Insectes et des Crustacés.* Note de Sir **Francis Knowles**, M. **David Carlisle** et Mme **Marie Dupont-Raabe**, présentée par M. Louis Fage.

Des essais d'inactivation d'une hormone de changement de couleur des Crustacés par des traitements enzymatiques ont été effectués par Carstam en 1951 (1). Cet auteur a relaté qu'il n'a pu parvenir à inactiver l'extrait avec une préparation purifiée de trypsine. Au cours de recherches relatives à la substance A (2) d'*Hydrous* et de *Leander* (3), nous avons trouvé que l'activité de cette substance pouvait être détruite si l'extrait était laissé à incuber pendant quelques heures avec une préparation fraîche de trypsine. Cependant lorsqu'un extrait frais de pédoncule oculaire de *Leander* a été incubé en présence d'une préparation purifiée de trypsine nous n'avons pas obtenu, de même que Carstam, son inactivation.

Il est bien connu que la présence d'impuretés dans le substrat peut inhiber l'activité de préparations enzymatiques pures. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de répéter le travail de Carstam en utilisant de la trypsine cristallisée et une fraction du pédoncule oculaire, purifiée par électrophorèse, qui contiendrait seulement la substance A. De cette manière nous espérions éliminer toute substance capable d'inhiber l'activité de l'enzyme. Après une incubation de 16 h à 37° toute la chromactivité de la substance A a été détruite.

Nous avons trouvé également qu'il était possible d'inactiver la substance A par hydrolyse avec de l'acide chlorhydrique normal à ébullition pendant 24 h. Nous interprétons ces résultats comme indiquant que la molécule de la substance A contient des liaisons peptidiques qui sont essentielles à son activité.

---

(1) *Nature*, 167, 1951, p. 321.

(2) D. Carlisle, M. Dupont-Raabe et F. Knowles, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 665.

(3) B. de Lerma, M. Dupont-Raabe et F. Knowles, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 995.

BIOLOGIE MARINE. — *Observations préliminaires sur les peuplements marins benthiques devant le Delta du Rhône.* Note de M. **Yves Gautier**, présentée par M. Louis Fage.

L'aire maritime située au large du Delta du Rhône a été prospectée dans les limites des étages infralittoral et circalittoral. Dans tout ce domaine règnent des fonds meubles d'origine terrigène. En allant du rivage vers le large, on passe des sables littoraux aux vases molles, puis aux vases gluantes par l'intermédiaire d'une bande de sables vaseux. Enfin, la grande turbidité des eaux due aux apports rhodaniens, et qui se manifeste dès les plus faibles profondeurs, décale vers le haut, d'une façon très remarquable, la répartition bathymétrique normale des formations.

1. *Peuplement des sables infralittoraux.* — La biocœnose de ces sables est la biocœnose à *Venus gallina* et *Nassa mutabilis*. Le sédiment est un sable qui offre une grande compacité après retrait de l'eau interstitielle. Ces sables sont particulièrement riches en Bivalves (*Tellina, Lentidium, Donax* et *Solen* divers) accompagnés de Gastéropodes (*Nassa mutabilis, Neverita josephinia*) dont les coquilles mortes sont souvent habitées par le Pagure *Diogenes pugilator.* Ce sont là les espèces caractéristiques principales. Il faut y ajouter *Echinocardium mediterraneum* signalé par Kœhler.

Cette zone est également remarquable par le fait que l'on y rencontre de nombreux Téléostéens Hétérosomes. Enfin dans ce biotope s'installent localement des pelouses à *Cymodocea nodosa.* Ces sables s'étendent jusqu'à l'isobathe — 10 m environ.

2. *Peuplement des sables vaseux de transition.* — L'attribution biocœnotique de ce peuplement est de prime abord délicate. En effet, on y rencontre encore, en quantité réduite, un certain nombre d'espèces des sables précédents, alors que d'autre part on y voit déjà certains éléments des vases molles. Enfin, on y trouve aussi un certain nombre d'espèces caractéristiques de la biocœnose des fonds détritiques côtiers, ce qui permet d'homologuer ces sables vaseux à un faciès particulier de cette biocœnose.

Il convient de citer : *Dosinia lincta, Tellina serrata, Dentalium inæquicostatum, D. rubescens. Ophiura lacertosa* et *Ditrupa arietina* s'y trouvent également, la première de ces deux espèces constituant localement des peuplements de grande densité. Parmi ces divers éléments, *Dosinia lincta* et *Dentalium rubescens* sont d'ailleurs bien connus comme caractéristiques de l'horizon le plus superficiel des fonds détritiques côtiers. C'est également dans ces sables vaseux que l'on rencontre *Echinocardium cordatum, Astropecten bispinosus* et le Crabe *Corystes cassivelaunus.* Ces

sables vaseux de transition s'étendent entre — 10 et — 15 m de profondeur environ.

3. *Peuplement des vases molles.* — Ces vases occupent une grande superficie; elles sont entièrement constituées par les apports rhodaniens qui se décantent activement dans ces vastes zones. A l'exception de *Virgularia mirabilis* qui, comme tous les Pennatulaires, est plantée dans la vase, les Invertébrés qui peuplent ce domaine, vivent plus ou moins enfoncés dans le sédiment. On trouve là *Turritella communis* (la poche du chalut en renferme parfois plusieurs milliers d'exemplaires), *Cardium aculeatum*, les Polychètes *Sternaspis scutata* et *Maldane glebifex* (cette dernière vivant dans un tube de vase durcie de la dimension d'un pouce humain), les Crustacés *Alpheus ruber* et *Goneplax angulata*, les Echinodermes *Brissopsis lyrifera*, *Amphiura chiajei*, *Cucumaria elongata*, *C. tergestina*, *Labidoplax digitata* (cette dernière espèce est particulièrement abondante en certaines aires localisées). Ces vases molles s'étendent entre — 15 et — 50 m environ, sauf dans l'alignement de l'embouchure du Grand Rhône où elles descendent un peu plus bas.

4. *Peuplement des vases gluantes côtières.* — Les stations où se déposent ces vases étant plus éloignées des sources sédimentaires terrigènes, correspondent à des aires de sédimentation beaucoup plus lente. Il s'ensuit que de petits substrats solides accidentels, tels que des coquilles mortes ou des scories, demeurent suffisamment longtemps à la surface du sédiment pour permettre l'établissement d'Invertébrés sessiles. Par contre, la faune du sédiment lui-même est très clairsemée, peut-être par suite de la raréfaction de l'oxygène à ce niveau.

Parmi les espèces vivant sur les petits substrats isolés, on peut citer *Caryophyllia clavus*, *Alcyonium palmatum*, *Diazona violacea*, *Avicula hirundo*, et parmi celles qui sont dressées au-dessus du sédiment, les deux Pennatulaires : *Pennatula rubra* et *Veretilla cynomorium*. Enfin parmi les espèces fouisseuses il convient de signaler la Crevette *Ægeon cataphractus* et surtout l'Holothuride *Stichopus regalis*.

Ces vases gluantes s'étendent de — 50 m jusque vers le rebord du plateau continental. La limite inférieure de leur extension bathymétrique ainsi que leurs rapports avec les vases épibathyales restent à préciser. C'est essentiellement dans ces vases gluantes que pêchent les chalutiers de la région marseillaise.

L'essai de classification des fonds meubles présenté dans cette Note n'est que le cadre initial d'une étude destinée à préciser d'éventuelles fluctuations des populations d'Invertébrés et de Poissons, dans le but d'apprécier la productivité benthique de cette aire maritime.

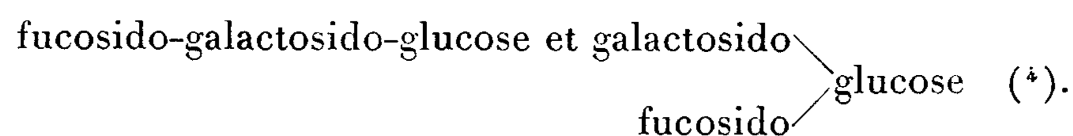
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure d'un tétraholoside isolé du lait de Femme.*
Note de M. **Jean Montreuil**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un tétraholoside composé de galactose, de glucose et de fucose (1 : 1 : 2) a été isolé du lait de Femme par chromatographie séparative sur papier et sa structure a été déterminée.

Parmi les polyosides que nous avons isolés du lait de Femme ([1]) par chromatographie séparative sur papier Whatman n° 3, dans le système-solvant pyridine/acétate d'éthyle/eau (1 : 2 : 2), nous avons identifié un tétraholoside réducteur, lévogyre, dont le R_g, calculé par rapport au lactose, est de 0,46 (polyoside 5 de notre nomenclature). Les hydrolysats chlorhydriques de ce polyoside, purifiés par un passage sur une colonne d'échangeur d'anions à amine phénol (*Deacidite* 200), ont été chromatographiés dans le même solvant pyridinique et les oses constituants ont été dosés par notre technique au ferricyanure ([2]); les proportions moléculaires sont les suivantes : galactose, 1 ; glucose, 1 ; fucose, 2.

Nous avons entrepris l'étude de la structure de ce tétraholoside à l'aide de techniques d'analyse chomatographique décrites dans des Notes antérieures ([3]) et ([4]).

a. Des hydrolyses sulfuriques (SO_4H_2 N/2) sont effectuées pendant des temps très courts (1 et 5 mn); les hydrolysats, purifiés par un passage sur *Deacidite* 200, sont chromatographiés en deux dimensions dans les systèmes solvants pyridine/acétate d'éthyle/eau (1:2:2), puis phénol/isopropanol/acide formique/eau (85:5:10:100). Nous avons identifié : le *fucose*, le *lactose*, et *le mélange des triholosides* 2A *et* 2B, dont les structures répondent respectivement aux schémas



b. L'oxydation du tétraholoside par le brome en présence de carbonate de calcium ([3]) montre que le glucose porte le groupement réducteur : l'hydrolysat chlorhydrique de l'acide aldonique obtenu par oxydation bromique est purifié par passages successifs sur des colonnes d'échangeurs de cations à acide sulfonique (*Permutite* 50) et d'anions (*Deacidite* 200); les chromatographies de

([1]) M. Polonovski et J. Montreuil, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2263.
([2]) J. Montreuil, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1639.
([3]) J. Montreuil, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 510.
([4]) J. Montreuil, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 192.

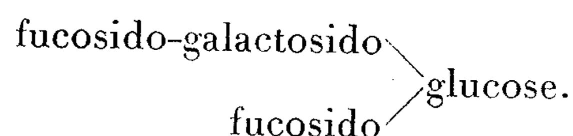
la solution efférente révèlent la présence de *galactose* et de *fucose* dans les proportions moléculaires 1 : 2 ; le *glucose a disparu*.

c. L'action d'une solution de carbonate de sodium M/40 à 100° C pendant 5 mn sur un polyoside dégrade sélectivement l'ose porteur du groupement réducteur et rompt les liaisons osidiques qui s'y rattachent ([5]). La chromatographie des produits de cette dégradation appliquée au tétraholoside révèle, après purification sur *Permutite* 50, la présence de *fucose* et d'un diholoside : le *fucosido-galactose*.

Le tableau suivant rassemble ces résultats.

Nature de la dégradation effectuée sur le polyoside 5 du lait de Femme.	Identification des produits formés.
1° HCL N/1 à 100° C, 1 h............	Galactose, glucose, fucose (1:2:2)
2° SO_4H_2 N/1 à 100° C, 1 à 5 mn......	Polyoside 5 non hydrolysé, triholoside 2A, triholoside 2B, lactose, fucose
3° Oxydation bromique, puis hydrolyse par HCl N/1 à 100° C, 1 h.......	Galactose, fucose (1:2)
4° CO_3Na_2 M/40 à 100° C, 5 mn.......	Fucose ; Diholoside : fucose, galactose (1:1)

Nous pouvons donc proposer le schéma de structure suivant pour le tétraholoside 5 isolé du lait de Femme :



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Complexion du cuivre par les produits de la réaction de Maillard ; dosage d'un intermédiaire de la formation des mélanoïdines*. Note de M. **Léon Petit**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le dosage de l'azote aminé selon Van Slyke ne permet pas de suivre exactement la disparition de l'aminoacide au cours de la réaction de Maillard ([1]). Dans le cas de la réaction glucose-glycocolle en solution, nous pensions atteindre ce but en dosant le glycocolle par l'intermédiaire des complexes de cuivre auxquels il participe lorsqu'il est mis en présence d'une suspension alcaline de phosphate de cuivre. Utilisant initialement le réactif de A. J. Woiwod ([2]), nous avons été amené à en modifier la préparation pour obtenir un

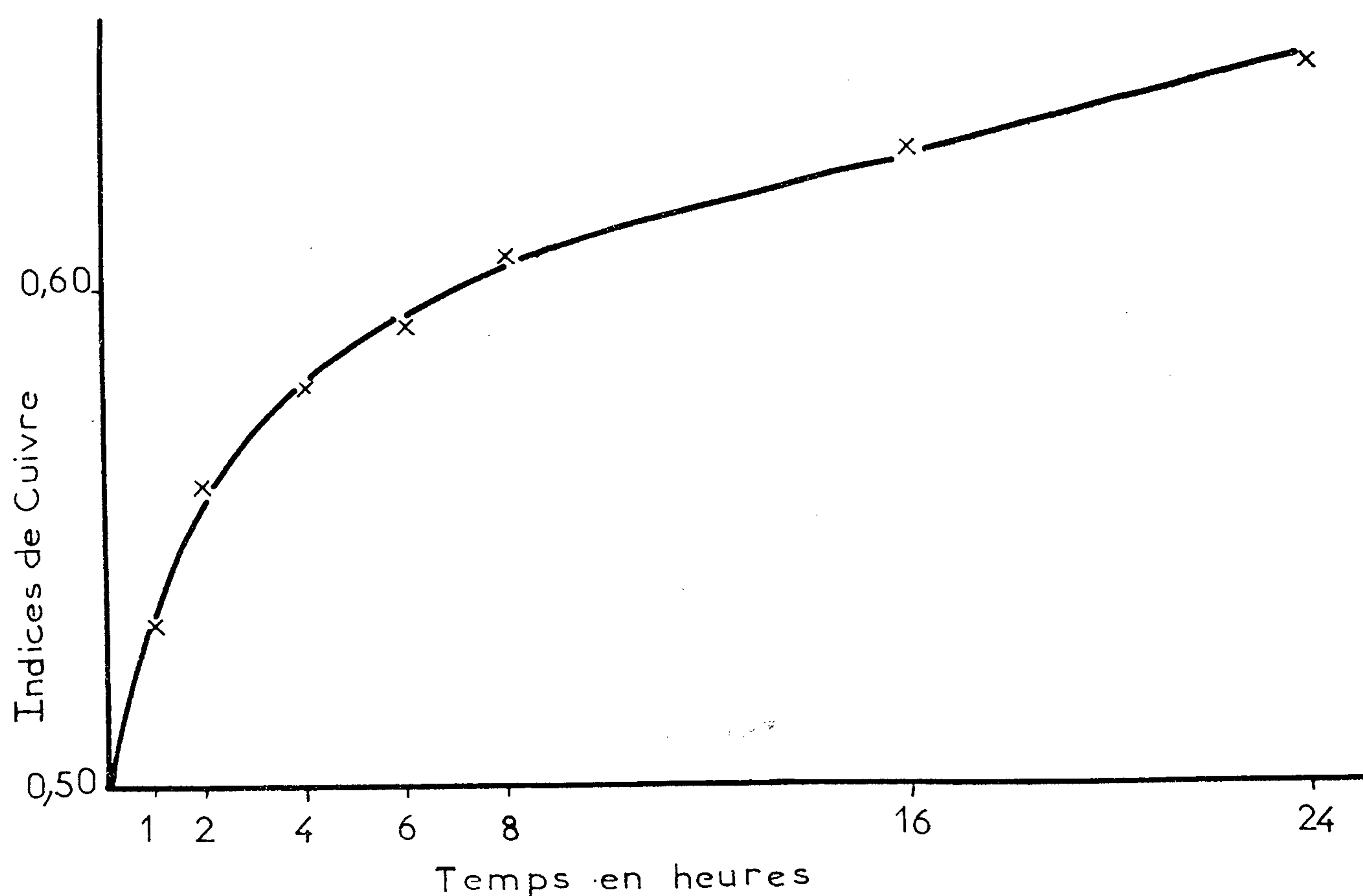
([5]) R. Kuhn, H. H. Baer et A. Gauhe, *Chem. Ber.*, 8, 1955, p. 1135.

([1]) D. T. Englis et F. A. Dykins, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 3, 1951, p. 17.

([2]) *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 412.

phosphate de cuivre qui avec le glycocolle donne régulièrement un complexe du type G_2Cu.

Soit I l'indice de cuivre d'une solution définie comme étant le nombre de milliatomes-grammes de métal susceptibles d'être complexés par 1 cm^3 de cette solution. La figure 1 montre l'évolution de cet indice en fonction du temps de réaction pour des préparations de mélanoïdines résultant du chauffage à 90°C de glucose et de glycocolle en solution N/I. L'augmentation observée



décèle l'apparition de substances capables de former des complexes avec le cuivre, la quantité de cuivre ainsi complexée étant supérieure à celle qui l'aurait été par la fraction de glycocolle entrée en réaction. Le phénomène est encore plus net lorsqu'on effectue la réaction β-alanine-glucose. En effet dans les conditions de pH réalisées la β-alanine ne forme pas de complexes cuivriques et l'indice de cuivre mesuré est alors à rapporter aux seuls produits de réaction. Une préparation en milieu N/I à 80° pendant 96 h conduit ainsi à $I = 0{,}780$.

Par chromatographie sur papier il a été possible d'isoler l'un des corps responsables de cette complexion du cuivre. Dans différents solvants, il s'est comporté comme le constituant fluorescent, réagissant à la ninhydrine et au phtalate acide d'aniline, considéré comme le N-glucoside ([3]); il semble donc permis de l'identifier à celui-ci. Le dosage peut être effectué par la méthode

---

([3]) A. Gottschalk et S. J. Partridge, *Nature* (Londres), **165**, 1950, p. 684.

de Woiwod. La chromatographie est réalisée par un solvant composé de pyridine (50 vol), d'eau (20 vol) et de *n*-butanol (15 vol) qui sépare bien le N-glucoside (R_f 0,27) du glycocolle (R_f 0,15) et surtout des pigments (R_f de 0 à 0,12) on dose par le diéthyldithiocarbamate de sodium le cuivre complexé par la tache de N-glucoside décelée grâce à une bande témoin traitée à la ninhydrine. Les microdosages de l'azote effectués parallèlement ont montré que le rapport $[Cu]/[N] = 1$. La concentration moléculaire du présumé N-glucoside dans le milieu de réaction est donc égale à son indice partiel de cuivre. On connaît par la même fraction de glycocolle engagée dans cette molécule, quelle que soit d'ailleurs sa nature exacte.

Mais glycocolle en excès dans le milieu et le N-glucoside ne sont pas les seules substances responsables de la formation des complexes de cuivre par le mélange réactionnel. En effet, la somme de leurs indices partiels de cuivre est, en général, inférieure à l'indice I de la solution analysée. Or aucune partie du chromatogramme autre que celles portant ces deux constituants ne conduit à la formation de complexes. Il faut donc envisager l'existence d'un corps ou d'un groupe de corps également capables de donner des complexes cuivriques et non décelables par la chromatographie.

Une caractérisation plus précise de ces éventuels produits de la réaction de Maillard est actuellement poursuivie.

BACTÉRIOLOGIE. — *Une bactérie du sol capable de décomposer la fraction fixe de certaines oléorésines* Flavobacterium resinovorum *n. sp.* Note de M[lle] **Berthe Delaporte** et M. **Philippe Daste**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'un de nous a signalé [1] l'existence d'un germe isolé du sol d'une forêt de *Pinus maritima* (*Poir*) (île d'Oléron, Charente-Maritime), présentant la particularité de pouvoir utiliser la colophane comme source de carbone. A notre connaissance, aucune description de Bactérie possédant une telle propriété n'a été publiée à ce jour. C'est pourquoi nous donnons ici les caractéristiques de ce germe.

Dans les cultures de 24 h à 30° C sur gélose au bouillon de viande peptoné, ou sur gélose au bouillon de haricot peptoné et saccharosé, ou bien sur gélose à la colophane [2], ce microbe se présente sous la forme de très

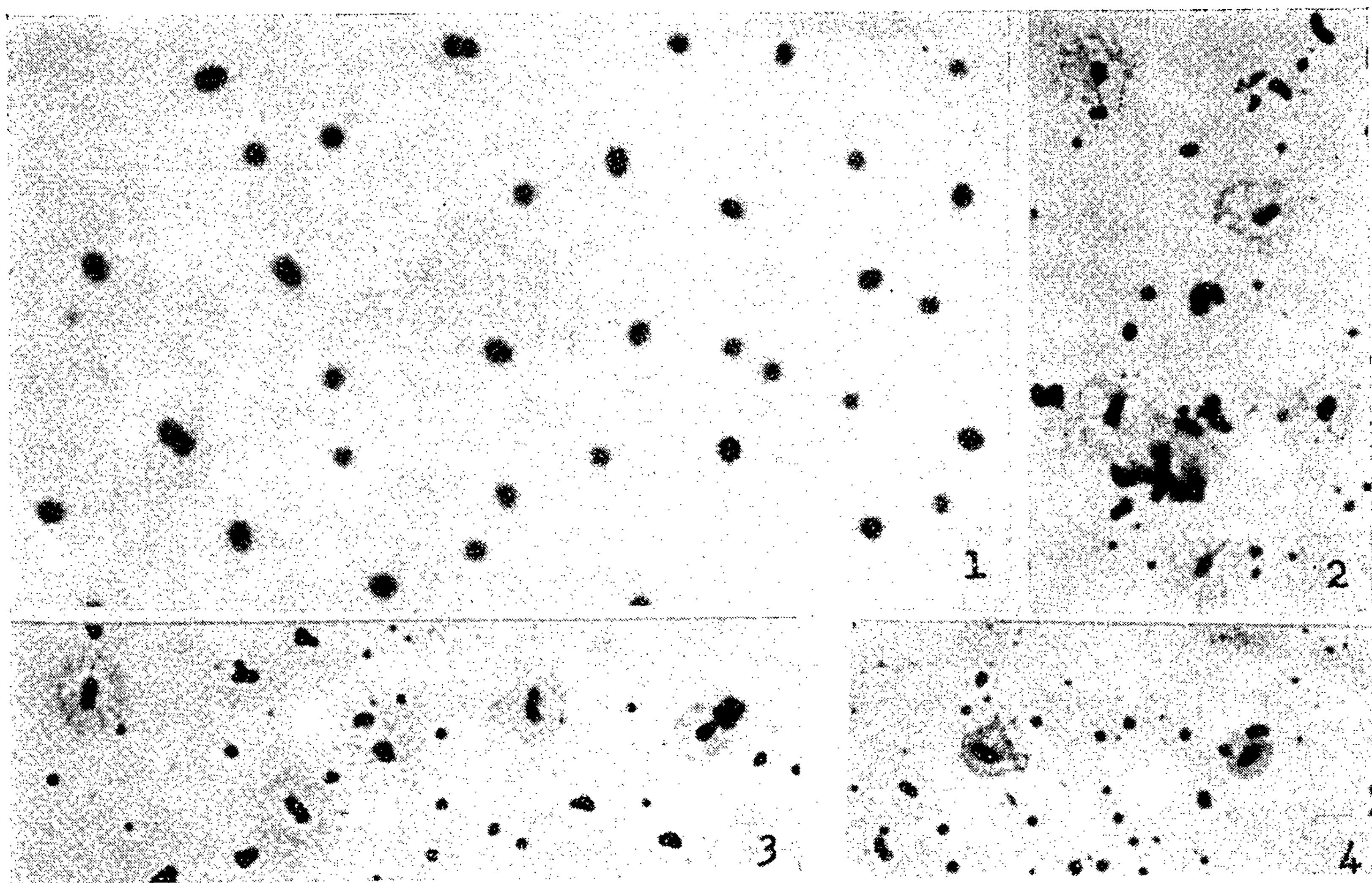
---

[1] Ph. Daste, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 515.

[2] L'élaboration de ce milieu repose sur la préparation préalable d'un « lait » de colophane, obtenu en dispersant à chaud et dans le double de son volume d'eau une solution alcoolique de colophane. L'éthanol est ensuite éliminé par distillation sous pression réduite. Il a été vérifié que les très faibles quantités d'alcool subsistant dans le milieu final (azéotropes) n'entrent pas en jeu dans la nutrition carbonée de la Bactérie. L'hydrosol de

petits coccobacilles (*fig.* 1), mesurant sur le vivant 0,4×0,7 à 0,8 μ, accompagnés de quelques rares formes en bâtonnet ayant 0,5 à 0,6×1,5 à 3,3 μ.

Ces germes sont isolés, ou par deux lors de la division; ils sont hyalins et leurs extrémités sont arrondies ou parfois atténuées. Quelques-uns renferment un très petit globule réfringent, situé vers l'une des extrémités; ce granule fixe les colorants spécifiques des lipides. Les formes en bâtonnet contiennent fréquemment un corpuscule métachromatique. Dans les cultures sur colophane, les organismes ont tendance à être légèrement plus longs.



Ce microbe est mobile; il possède de nombreux cils péritriches (voir *fig.* 2 à 4 représentant une culture âgée de 7 h). Il est Gram négatif. Il ne produit pas de spores.

Colonies. — Sur gélose au haricot peptonée et saccharosée, colonies petites, rondes et très bombées, lisses, brillantes, assez opaques, de couleur crème jaunâtre; observées à un grossissement de ×80 elles apparaissent homogènes. Les colonies se trouvant dans l'épaisseur de la gélose en boîte de Petri sont très petites et en forme de lentille épaisse.

---

colophane est ensuite additionné de sels minéraux (solution de Winogradsky) et de nitrates (0,2 %). Ce milieu est gélosé.

Les détails pratiques de préparation de ce milieu seront fournis dans un Mémoire de Ph. Daste en préparation.

Cultures sur gélose inclinée à 30° C. — Sur haricot-peptone-saccharose, en 24 h, couche épaisse, muqueuse, lisse, brillante, coulante, translucide par transparence, de couleur blanc jaunâtre devenant franchement jaune par la suite. Sur gélose nutritive, culture d'aspect analogue, cependant moins épaisse, mi-opaque, moins coulante et moins pigmentée. Sur gélose-colophane, culture assez épaisse, lisse, brillante, de couleur crème; l'attaque de la colophane commence à être visible à 3 semaines et devient totale au bout de 3 à 4 mois.

La *gélatine* n'est pas liquéfiée; la culture forme un petit bouton à la surface du milieu.

Le *bouillon nutritif* se trouble lentement, il se forme d'abord un dépôt visqueux puis un voile épais, muqueux. Le liquide devient jaune et visqueux.

Sur *pomme de terre*, culture assez abondante, brillante, de couleur jaune d'œuf.

Le *lait* n'est pas coagulé; formation d'un voile de couleur jaunâtre, puis peptonisation lente qui reste partielle. Le milieu est légèrement alcalinisé (pH 7,4).

Le *sérum coagulé* n'est pas liquéfié. La culture est abondante.

Ce microbe se développe bien sur milieux à la *colophane*, au *baume du Canada* ou à l'*acide abiétique*, très mal sur milieux à l'*encens* ou au *Dammar Padang* et pas du tout sur milieux à la *sandaraque* ou au *copal de Manille* [3].

Il n'y a pas production d'indol, ni d'acétylméthylcarbinol, ni d'hydrogène sulfuré. On ne trouve pas de nitrites dans les cultures sur bouillon nutritif additionné de nitrate.

Ce germe attaque l'arabinose, le xylose, le glucose, le galactose et le maltose en produisant un peu d'acide (pH vers 6,0) mais pas de gaz. Il n'acidifie pas les milieux au fructose, au mannose, au saccharose, au glycérol et alcalinise légèrement (pH 8,0) ceux au lactose ou au mannitol. Sur amidon soluble, le milieu, d'abord légèrement acidifié (pH 6,0) revient à la neutralité (pH 7,2) à 10 jours; l'addition d'iode produit d'abord un léger rougissement du milieu, mais à 10 jours il n'y a plus de coloration.

Il n'est pas cellulolytique.

Il pousse sur gélose glucose-phosphate de potassium-nitrate de potassium et même sur un milieu analogue sans nitrate, mais il ne pousse pas si on remplace le glucose par du mannitol. Il pousse nettement, quoique peu abondamment, sur le milieu liquide dépourvu de nitrate, cependant les dosages effectués n'ont pas montré une fixation significative d'azote atmosphérique. Une telle croissance est due aux traces d'azote combiné que la bactérie est capable de trouver malgré toutes les précautions prises

---

(3) La préparation de ces milieux est identique à celle déjà décrite pour la colophane.

pour éviter tout apport extérieur autre que celui d'azote libre atmosphérique.

Il est aérobie strict.

Il pousse sur milieu liquide glucose-phosphate à des pH variant entre 5,4 et 9,6.

La température optimale de croissance est située vers 30° C.

Cette bactérie semble être commune dans le sol car nous l'avons retrouvée dans tous les sols de forêts de Pin étudiés et également dans divers sols non forestiers.

Les divers caractères de ce germe, ainsi que la production d'un pigment jaune, permettent de le considérer comme appartenant au genre *Flavobacterium* tel qu'il a été défini par Bergey et coll. Nous proposons de l'appeler *Flavobacterium resinovorum* pour rappeler son aptitude à décomposer la fraction fixe de certaines oléorésines, et notamment la colophane et l'acide abiétique ([4]).

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude des combinaisons collagène A-acide, chondroïtine-sulfurique*. Note (*) de Mlle **Suzanne Bazin** et M. **Albert Delaunay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié les combinaisons qui se forment quand on a mis en présence *in vitro* un collagène acidosoluble (collagène A de Nageotte) et un extrait de cordon ombilical humain. Cet extrait était un mélange de mucopolysaccharides divers (acide hyaluronique, acide chondroïtine-sulfurique, etc.) de protéines et probablement d'acides nucléiques. Nous l'avions retenu en raison de sa complexité même mais il nous a paru non moins intéressant de voir, par comparaison, ce qui se passe quand on ajoute au collagène A un mucopolysaccharide isolé : *l'acide chondroïtine-sulfurique*. Sans doute, on sait, depuis le travail princeps de E. Fauré-Frémiet ([2]), qu'on obtient en ce cas un précipité, mais les conditions d'apparition aussi bien que les caractères de celui-ci restent depuis 1933 très imparfaitement précisés. Nous les avons donc recherchés.

Matériel utilisé. — 1° *Collagène*. — Cette fois encore, nous avons eu recours au collagène A de Nageotte ([3]).

([4]) Nous déposons ce germe dans les collections suivantes : *American Type Culture Collection* à Washington *et National Collection of Type Cultures*, Lister Institute à Londres.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

([1]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 306.

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, **113**, 1933, p. 715.

([3]) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 826.

2° *Acide chondroïtine-sulfurique* (A. Ch. S.). — L'échantillon dont nous nous sommes servi nous avait été fourni par M. Fauré-Frémiet. Il avait été extrait du cartilage de veau selon les techniques de P. A. Levene. Avant usage, nous avons tenté de le purifier encore par trois précipitations successives (au moyen de 3 vol d'alcool).

Observations. — Quand, à 1 ml d'une solution de collagène A (1 mg/ml), on ajoute 1 ml (1 mg/ml) d'une solution aqueuse d'acide chondroïtine-sulfurique (pH des deux solutions : 4,3), on observe la formation immédiate d'un gros précipité fibrillaire (+++) dans un liquide non visqueux.

1. Conditions d'apparition de la réaction. — *a. Rôle de la concentration des produits en présence.* — L'acide chondroïtine-sulfurique est encore capable, au 1/20e de milligramme par millilitre, d'entraîner l'apparition d'une fibrillogénèse dans 1 ml d'une solution de collagène A. Activité très nette pour des doses comprises entre 1 et 0,1 mg, nettement plus faible pour des doses comprises entre 5 et 2 mg, très faible pour une dose égale à 10 mg/ml. Dose d'acide choisie pour tous nos essais ultérieurs : 0,2 mg/ml (pH retenu : 4,3).

b. Rôle du pH. — L'A. Ch. S. est capable de donner un précipité avec le collagène dans une zone de pH comprise entre 2 et 8. Une précipitation abondante, cependant, n'est observée qu'entre pH 3 et pH 5.

2. Preuves d'une combinaison entre le collagène A et l'A. Ch. S. — *a. Épuisement de la solution, après précipitation, en collagène et en A. Ch. S.* — Même en présence d'une dose qui n'excède pas 0,05 mg d'A. Ch. S. par millilitre, tout le collagène contenu dans 1 ml de solution paraît entraîné dans le précipité (on ne retrouve plus cette protéine dans le surnageant; par exemple, l'addition d'une nouvelle dose d'A. Ch. S. ne donne aucune précipitation). Après usage de 0,5 mg d'A. Ch. S. (ou de doses plus fortes) par millilitre, on note la présence dans le surnageant d'un excès d'acide (Molisch ++; formation d'un précipité après addition d'une nouvelle dose de collagène). Après usage de 0,2 ou 0,1 mg d'A. Ch. S., la combinaison obtenue est remarquablement bonne puisqu'on ne retrouve, en solution — après formation du précipité — ni acide, ni collagène.

b. Recherche de l'A. Ch. S. dans les précipités collagène-A. Ch. S. — Des précipités formés après mise en présence de collagène avec 2, 1, 0,5 et 0,2 mg d'A. Ch. S. sont centrifugés, lavés trois fois, remis en suspension dans 1 ml d'acide chlorhydrique, enfin hydrolysés 3 h au bain-marie. Sur les hydrolysats, une réaction de Molisch est effectuée. Elle est positive (+±). Donc, un précipité formé en présence d'A. Ch. S. contient bien cet acide.

3. Caractères des précipités collagène-A. Ch. S. — *a. Influence du pH.* — Les précipités collagène-A. Ch. S. sont dissociés par des pH égal ou inférieurs à 1,5 et égal ou supérieurs à 11. Entre pH 2 et pH 8, aucune altération.

b. Influence de la chaleur et du chlorure de calcium. — A la température ordinaire, les précipités en question sont dissociés par Cl_2Ca (0,05 M) et à 48° par Cl_2Ca (0,04 M). Stables à la chaleur (→ 100°), ils subissent pourtant à 48° et aux températures supérieures (→ 100°), appliquées pendant 3 mn, une contraction (ils forment alors une petite masse blanche élastique). Cl_2Ca (de 0,005 à 0,02 M) est capable d'abaisser de 3° cette température de contraction.

4. Expériences faites avec un collagène modifié au préalable. — *a. Collagène chauffé.* — Quand, à 1 ml d'une solution de collagène chauffé pendant 3 mn à 39° puis refroidie dans un courant d'eau, on ajoute 1 ml d'A. Ch. S. (0,2 mg/ml; pH 4,3), on observe la formation d'un précipité fibrillaire normal. Mais si la même expérience est recommencée avec une solution de collagène chauffée 3 mn à 40°, on n'obtient plus, cette fois, qu'un précipité amorphe.

b. Collagène formolé. — L'A. Ch. S. précipite sous forme fibrillaire le collagène formolé (au 1/40e) extemporanément ou depuis 3 h. Le temps de contact du collagène avec le formol a-t-il été plus long, la précipitation obtenue est moins abondante mais toujours fibrillaire.

La contraction thermique du précipité collagène-A. Ch. S. se produit à une température qui est de 4° supérieure à la normale quand le temps de contact entre le collagène et le formol a été égal ou inférieur à 1 h. Cette température (par rapport à la normale) s'élève de 8° après 3 h et de 12° après 7 h de contact.

5. Expériences faites en présence de chlorure de sodium. — Nous avons montré, dans des travaux antérieurs, que des sels pouvaient inhiber ou troubler la précipitation *in vitro* du collagène A par d'autres sels [4] ou certains polyosides [5]. Nous avons estimé qu'il était utile de rechercher au moins l'action du chlorure de sodium sur les combinaisons collagène-A. Ch. S. Voici nos observations (résumées). Le chlorure de sodium ajouté au milieu à doses précipitantes (pour le collagène) est capable d'inhiber complètement la combinaison collagène-A. Ch. S. En présence de 0,213 M de chlorure de sodium (dose non précipitante), on obtient un précipité particulier, qui est plus stable qu'un précipité collagène-Cl Na normal mais moins stable que le précipité collagène-A. Ch. S. ordinairement obtenu. L'action du ClNa, utilisé à des doses inférieures, est nulle.

---

(4) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 907.

(5) *Revue française d'Études cliniques et biologiques* (sous presse).

CANCÉROLOGIE. — *Latence des leucoses chez des souris Ak injectées avec un extrait leucémique a-cellulaire Ak.* Note de MM. **Georges Rudali, Jean-François Duplan** et **Raymond Latarjet**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'extrait *a*-cellulaire de leucémie Ak injecté à des souris nouveau-nées Ak accélère l'apparition des leucémies, la latente moyenne diminuant de moitié.

L'induction de leucémies et d'autres tumeurs mésenchymateuses chez des souris homologues (de lignées différentes) par des extraits *a*-cellulaires de tissus leucémiques provenant des lignées Ak et C 58 à haute incidence spontanée ([1]), ([2]), ([3]), pose de nombreux problèmes. Nous nous sommes demandé notamment : *a.* si l'extrait Ak est également leucémogène chez la lignée d'origine Ak; *b.* si la date d'apparition des leucémies spontanées chez les souris Ak (en moyenne vers le 9e mois) peut s'expliquer par un certain type d'immunité précoce qui ne serait levée que peu avant cette date.

Pour répondre à ces deux questions, nous avons injecté des nouveau-nés Ak avec un extrait Ak, et examiné si ce traitement modifie la date moyenne d'apparition des leucémies. Nos conditions expérimentales furent les suivantes :

Animaux : lignée Ak provenant du Sloan-Kettering Institute (Dr Burchenal) et entretenue à l'Institut du Radium depuis 1952 par croisements entre frères et sœurs.

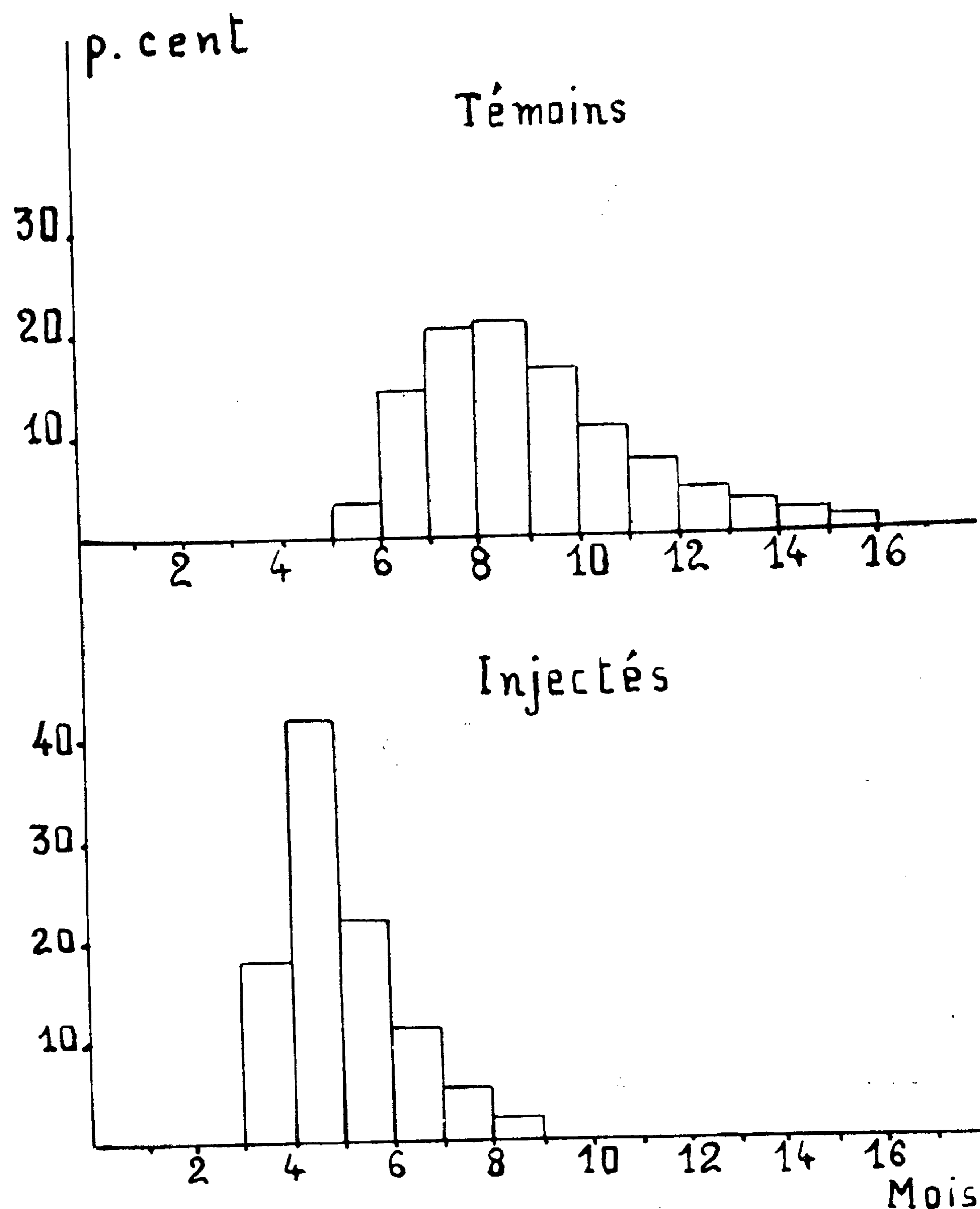
Extraits : aussitôt après sacrifice d'un animal leucémique, on prélève stérilement le foie et les organes lymphoïdes : ganglions, thymus, rate; les tissus, hachés et dilacérés au mortier, sont mis en suspension dans quatre parties d'eau physiologique; la suspension est centrifugée à 2° C pendant 10 mn à 1400 g; le surnageant est centrifugé à nouveau 10 mn à 7000 g; le surnageant final est filtré sur Berkefeld N. Il a été préalablement vérifié que ce filtre arrête les colibacilles de diamètre moyen 1 μ, et laisse passer des bactériophages d'un diamètre moyen de 0,1 μ. Le pH de l'extrait *a*-cellulaire final est toujours compris entre 6,9 et 7,4.

Des extraits témoins ont été préparés de la même façon à partir de tissus lymphoïdes et de foies normaux de souris de la lignée non leucémique XVII.

Injections : des nouveau-nés Ak, âgés de 5 à 12 h, reçoivent 0,1 cm^3 d'extrait frais en injection sous-cutanée suivie d'obturation au collodion.

(1) L. Gross, *Proc. Soc. exp. Biol. med.*, 76, 1951, p. 27.
(2) S. E. Stewart, *J. Nat. Cancer Inst.*, 16, 1955, p. 41.
(3) L. W. Law, T. E. Dunn et P. J. Boyle, *J. Nat. Cancer Inst.*, 16, 1955, p. 495.

Les animaux sont répartis en trois lots : témoins non traités, témoins traités avec l'extrait XVII, et animaux traités avec l'extrait Ak.



Distribution chronologique des leucémies en fonction de l'âge.

Résultats (*figure*). — *a*. Parmi 210 animaux non traités, nous avons relevé 177 leucémies (84 %) dont l'âge moyen d'apparition clinique (ganglions nettement perceptibles à la palpation) était 270 jours.

b. Les animaux injectés avec l'extrait XVII n'ont pas présenté de différence notable vis-à-vis des témoins non traités.

c. En revanche, parmi 42 animaux traités avec l'extrait Ak, 38 (90 %) ont présenté une leucémie avec une latence moyenne de 135 jours, deux moururent de maladie intercurrente le 162e et le 224e jour, les deux autres étant indemnes après 330 jours. Toutes les leucémies apparues dans les

trois lots furent vérifiées histologiquement après la mort qui survient environ 15 jours après le diagnostic.

Ainsi l'injection d'extrait leucémique Ak à des nouveau-nés diminue de moitié la latence moyenne de la leucémie, et réduit la dispersion chronologique des incidences. Il est prématuré de discuter cette expérience dont l'allure générale évoque une surinfection. Le résultat obtenu nous autorise toutefois à considérer que les jeunes souris Ak, de la naissance au quatrième mois, ne sont pas insensibles à un agent contenu dans l'extrait Ak, lequel exerce une action favorable à l'apparition de la leucémie. Ce résultat fournit en outre un moyen expérimental de vérifier en quatre mois l'activité d'un extrait.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Louis de Broglie** rend compte à l'Académie des premiers travaux du **Comité consultatif du Langage scientifique**, institué par elle en la séance du 14 mars 1955.

Le Comité, après une large discussion sur les problèmes actuels posés par l'évolution de la terminologie scientifique, a jugé devoir examiner, afin d'en recommander ou d'en déconseiller l'emploi, les termes nouveaux du langage scientifique proprement dit, à l'exclusion des termes purement techniques.

Il estime que la création de nouveaux termes doit se faire d'après des règles générales, un terme scientifique devant se rapprocher autant que possible d'une définition. Toute création de nouveau terme doit répondre à une nécessité impérieuse.

Il est recommandé d'adopter une terminologie unique pour un même phénomène rencontré dans des sciences différentes.

Le Comité examinera également les cas particuliers de terminologie scientifique qui pourront lui être soumis par des individus ou des groupements.

Diverses suggestions particulières, déposées par le Comité, sont soumises à l'Académie qui, après discussion, les adopte sous la forme suivante :

1. Pour exprimer la qualité de ce qui est plan, le mot *planéité* qui présente les avantages de l'euphonie et de l'ancienneté d'usage, notamment en optique, est conservé alors que *planité* plus logique est écarté.

2. Le terme *complétion* est préféré à *complétude* utilisé en mathématiques.

3. Le mot *thermicité* utilisé quelquefois en chimie pour caractériser le rendement thermique d'une réaction doit être évité.

4. L'attention est appelée sur l'abus des sigles; ceux-ci doivent toujours être explicités dans chaque texte, lors de leur premier emploi. S'il s'agit d'ouvrages, la signification des sigles utilisés doit être indiquée au début.

5. Il est nécessaire d'éliminer certains termes étrangers d'importation plus ou moins récente en évitant cependant et corrigeant, s'il y a lieu, les fausses traductions. Les termes étrangers, souvent mal définis, introduits par snobisme, négligence ou abandon, seront remplacés par des termes équivalents de la langue française qui permet de répondre à tous les besoins.

On remplacera :

crossing-over par enjambement déjà employé par des généticiens français;
pool par fonds-commun;
score par cote.

On n'écrira pas :

cortisone-like;
carbon-black dont la traduction est évidente.

Le terme « mixer » utilisé pour désigner des appareils de types très différents doit être rejeté : il est recommandé de le remplacer, suivant le cas, par un terme français approprié, tel que mélangeur, broyeur, émulsionneur, etc.

6. L'emploi des unités de mesure françaises et du système métrique dans les textes scientifiques français doit être exigé rigoureusement.

7. Éviter le plus possible, l'emploi et la création d'adjectifs formés à partir de noms propres. Dans le cas où la formation d'un tel adjectif semble utile, celui-ci doit respecter le plus possible l'orthographe ou la phonétique du nom propre utilisé.

8. L'élision utilisée quelquefois devant des symboles chimiques (exemple : d'O, l'O, d'H) est à proscrire absolument. On doit écrire : l'atome (ou éventuellement la molécule) d'oxygène, etc. De même des formules telles que H_2O, HCl, etc., ne doivent pas être utilisées dans le corps d'un texte comme abréviations.

9. La formation de termes hybrides, latin-grec, français-grec, etc., doit être évitée. Toutefois, certains termes hybrides d'usage devenu courant et international doivent être conservés (exemple : Virologie, Algologie, etc.).

10. L'emploi de termes tels que Pétrochimie et Pilologie, susceptibles d'interprétations erronées, est à proscrire.

11. Les termes tels que Nilon, Nylon, Plexiglass, Plexiglas, qui sont des marques de fabrique, ne doivent être utilisés que lorsqu'il s'agit précisément du produit protégé par la marque et en spécifiant le type. Dans les textes scientifiques, la dénomination ou la caractéristique chimique (polyamine, polyméthacrylate de méthyle, etc.) est indispensable.

La séance est levée à 16 h 40 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1956.

Traité de zoologie. Anatomie, Systématique, Biologie. T. XVII. *Mammifères. Les ordres : anatomie, éthologie, systématique.* Fasc. 1 et 2. Paris, Masson et Cie, 1955; 2 vol. 25 cm (présenté par M. P.-P. Grassé).

Carte géologique du Liban au 1/200 000e. Beyrouth, Ministère des Travaux publics, 1955, 1 planche pliée, 26 cm (présentée par M. P. Pruvost).

Les prix Nobel en 1954. Stockholm, Imprimerie royale P. A. Norstedt and Söner, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

International astronomical Union. Circular 1955, by P. Th. Oosterhoff. Leiden, University Observatory; 1 fasc. 22,5 cm.

Notes diverses de M. Maurice Roy publiées aux Comptes rendus des séances de l'Académie, de 1924 *à* 1955. Paris, Gauthier-Villars, s. d.; 1 fasc. 27 cm.

Jean Becquerel (1878-1953), par Yves Le Grand. Extrait des *Archives du Muséum national d'histoire naturelle*, 7e série, T. III, 1954-1955; 1 fasc. 31,5 cm.

Territoire du Cameroun. Carte géologique de reconnaissance à l'échelle de 1/500 000e. Levés effectués de 1949 à 1953. *Notice explicative sur la feuille Ngaoundéré-Ouest*, par Ch. Guiraudie. Paris, Imprimerie nationale, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

L'œuvre paléontologique du P. Theilhard de Chardin, par Jean Piveteau, in *Quaternia storia naturale e culturale del quaternario.* Roma, Da Quaternia II, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Propagation des ondes dans les milieux périodiques, par Léon Brillouin et Maurice Parodi. Paris, Masson et Cie, et Dunod, 1956; 1 vol. 25 cm (présenté par M. L. de Broglie).

Une figure oubliée, le docteur Chauvot de Beauchêne, médecin de Joseph Joubert et de Pauline de Beaumont, par Jean Torlais, in *Histoire de la médecine*, no 11, 1955; 1 fasc. 23 cm.

Atlas de génétique humaine, par Jean Rostand et Andrée Tétry. Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur, 1955; 1 fasc. 27,5 cm (présenté par M. P.-P. Grassé).

Centre national de la recherche scientifique. *Cahiers du Séminaire d'économétrie*, publiés sous la direction de René Roy. No 3. *Les modèles économétriques.* Paris, Éditions du C.N.R.S., 1955; 1 fasc. 24 cm.

Un océanographe algérois Georges Aimé, par John Rouch. Extrait du *Bulletin de la Société de géographie*, 1954. Paris, Imprimerie nationale, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

La composition du fond de la mer. Les instruments modernes pour son étude. Extrait de *Scientia*, nov. 1955. Como (Italie), Asso, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Oude Chemische Werktuigen en laboratoria van Zosimos tot Boerhaave, door HILMAR JOHANNES BACKER. Groningen, J. B. Wolters' U. M, 1918; 1 vol. 20 cm.

Prodrome de la flore corse, par JOHN BRIQUET continué par RENÉ DE LITARDIÈRE. T. III. Deuxième partie. Paris, Paul Lechevalier, 1955; 1 vol. 25,5 cm (présenté par M. R. Heim).

Nécrologie. Maurice Gignoux 1881-1955. *Emmanuel de Martonne* 1873-1955, par ANDRÉ ALLIX. Extrait de la *Revue de géographie de Lyon*. Vol. XXXI, nº 1, 1956. Lyon. Imprimerie de M. Audin, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Encyclopédie biologique. XLIX. *Les oléagineux et leurs tourteaux*, par A. JUILLET, J. SUSPLUGAS et J. COURP. Paris, Paul Lechevalier, 1955; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

IIIe Conférence internationale des sanatoriums universitaires, tenue à Laren (Hollande) du 18 au 22 avril 1955, par LOUIS C. VAUTHIER. La Tour-de-Peilz, 1955; 1 fasc. polycopié, 30 cm.

Symposium sur les problèmes de l'automation. Programme préliminaire. Journées de la science. 6e session. Milan, 8-13 avril 1956. Musée national de la science et technique. Roma, Consiglia nazionale della Ricerche, 1955; 1 fasc. 21,5 cm.

Notes et mémoires sur le Moyen-Orient. T. VI. *Géologie des roches vertes du Nord-Ouest de la Syrie et du Hatay (Turquie)*, par LOUIS DUBERTRET. *Sequanian stromatoporoids from South-West Arabia*, by R. G. S. HUDSON. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1955; 1 vol. 28 cm (présenté par M. R. Heim).

Somme de médecine contemporaine. T. I. *La recherche*, présentée par LÉON BINET et ALFRED GIGON. T. II. *La pathologie*, présentée par HENRI MONDOR et ROBERT DEBRÉE. T. III *La thérapeutique*, présentée par ANDRÉ LEMAIRE, GREGORIO MARAÑÓN, JEAN LA BARRE, ARVID WALLGREN. T. IV. *La médecine dans la vie moderne*, présentée par BERNARD LAFAY, JACQUES. PARISOT. Nice, Les éditions médicales, 1955; 4 vol. 32,5 cm (présenté par Léon Binet).

LEONHARDI EULERI. Ser. Prima Vol. XXVIII. *Commentationes geometricæ*. Volumen Tertium, éditit ANDREAS SPEISER. Auctoritate et Impensis Societatis scientiarum naturalium helveticæ. Lausannæ MCMLV, Venditioni exponunt Orell Füssli Turici; 1 vol. 28 cm.

Annual Report on the national Oceanographic council 1954-1955. Cambridge, At the University Press, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Union internationale des sciences biologiques. XIIe *Assemblée générale. Rome, avril* 1955. Publié par les soins du CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE ROMA. Série A, nº 12. Paris, Secrétariat (Publications), 1955; 1 vol. 24 cm (présenté par M. R. Heim).

Informations scientifiques résumées. Allemagne fédérale. Mayence, Services culturels de l'Ambassade de France, 1955; 1 fasc. polycopié 20 cm.

Analyse du Rapport d'activité de la Deutsche Forschungsgemeinschaft pour l'année 1954-1955; 18 pages polycopiées 31 cm.

La symétrie dans la nature et les travaux des hommes, par JACQUES NICOLLE. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, La Colombe, 1955; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. L. de Broglie).

Les mathématiques et le concret, par MAURICE FRÉCHET, in *Philosophie de la matière*. Paris, Presses universitaires de France, 1955; 1 vol. 19,5 cm.

Union internationale de physique pure et appliquée. Institut international du froid. *Conférences de physique des basses températures. Paris*, 2-8 *septembre* 1955. Paris, Annexe 1955-3. Supplément au Bulletin de l'Institut int. du froid; 1 vol. 24 cm.

Carte pluviométrique du Liban au 1/200 000e *avec aperçu sur les facteurs du climat*, par JEAN REY. Ksara, Liban, Observatoire, 1955; 1 notice 25 cm et 1 planche 100 cm × 72 cm.

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES GÉOPHYSIQUES ET MINIÈRES. *Carte gravimétrique de la France au* 1/200 000e. Densité 2,3. Feuilles **2-3-4** : *Dunkerque-Boulogne-Lille*; 1 planche 85 cm × 63 cm. N° **8** : *Abbeville*. N° **9** : *Amiens*. N° **14** : *Caen*. N° **15** : *Rouen*. 4 planches 70 cm × 54,5 cm.

BUREAU DES RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET GÉOPHYSIQUES. *Prospection gravimétrique du Bassin parisien. Carte de France au* 1/200 000e. Densité 2,3. Feuilles n^os^ **5-10** : *Maubeuge-Mézières*. 1 planche 67 cm × 63 cm. N° **16** : *Paris*. N° **17** : *Châlons*. N° **23** : *Alençon*. N° **24** : *Chartres*. N° **25** : *Melun*. N° **26** : *Troyes*. N° **32** : *Tours*. N° **33** : *Orléans*. N° **39** : *Châteauroux*. N° **40** : *Bourges*. 10 planches 68 cm × 53 cm.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 7 novembre 1955.)

Note présentée le même jour, de M. *Jean Schwander,* Un aspect de la croissance biochimique du télencéphale chez l'embryon de Poulet :

Page 1338, 10[e] ligne, *au lieu de* 4 μg, *lire* 3 μg.

(*Comptes rendus* du 14 décembre 1955.)

Note présentée le même jour, de M. *Michel Lazard,* Sur le nilpotence de certains groupes algébriques :

Page 1688, 24[e] ligne, *après* tous $V_1, \ldots, V_{r+2} \in \mathbf{F}^n_{q^s}$, *ajouter*. Pour tout s, $\mathbf{F}^n_{q^s}$ a.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 FÉVRIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** présente la médaille à l'effigie de **BENJAMIN FRANKLIN**, frappée par le Congrès de Washington et que M. **DILLON**, Ambassadeur des États-Unis d'Amérique, a remis à M. ARMAND DE GRAMONT, pour l'Académie des sciences, au cours de la Cérémonie qui a eu lieu le 6 février.

Notice nécrologique sur ÉMILE BOREL,

par M. **PAUL MONTEL**.

ÉMILE BOREL s'est éteint dans la soirée du 3 février. De quelle immense proie la Mort vient de se saisir ! Le Monde scientifique tout entier est en deuil. La grande famille de ceux qui ont subi son influence ou qu'il a marqués de son empreinte, de ceux qu'il a enseignés par la parole ou par le livre, mesure douloureusement l'étendue de cette perte. Le pays qu'il a si généreusement servi, à qui il a prodigué des dons magnifiques, son intelligence, son talent d'organisateur, son ardent patriotisme, a perdu l'un de ceux qui contribuent le plus à le faire estimer et aimer dans le Monde.

Je voudrais retracer brièvement l'œuvre du savant, celles de l'écrivain, de l'administrateur, du politique. Il en est des hauts sommets de la pensée comme des grandes cimes de la montagne : on ne les connaît bien qu'après en avoir gravi tous les flancs.

Émile Borel est né à Saint-Affrique, dans l'Aveyron, le 7 janvier 1871. Fils du pasteur Honoré Borel, président du Consistoire de cette ville, il suit jusqu'à l'âge de 12 ans les cours de l'école privée que dirige son père. Il entre ensuite au Lycée de Montauban, enfin au Collège Sainte-Barbe à Paris, pour préparer le concours de l'École Normale supérieure où il est reçu en 1889, à 18 ans. Il en sort agrégé. Nommé en 1893 maître de conférences à l'Université de Lille et bientôt docteur ès sciences, il revient

à Paris en 1897, comme maître de conférences à l'École Normale. En 1909, il devient professeur de Théorie des fonctions à la Sorbonne et, en 1920, passe à la chaire de Calcul des probabilités et Physique mathématique.

En 1921, il est élu à l'Académie des Sciences qu'il présidera en 1934. Il a été entre temps, de 1910 à 1920, sous-directeur à l'École Normale. Sa réputation scientifique est devenue universelle. Il appartient à toutes les grandes Commissions qui s'occupent de la recherche scientifique ou de l'enseignement. Les Académies étrangères, les grandes Sociétés savantes du Monde tiennent à honneur de le compter parmi leurs Membres et de l'attacher à leur pays par quelque distinction honorifique. Il a servi le prestige de la France en accomplissant de nombreuses missions à l'étranger, aux Antilles, en Grande-Bretagne, en Chine, aux États-Unis, en Amérique du Sud.

Il est Grand-Croix de la Légion d'Honneur et Membre du Conseil de l'Ordre. Il a été l'an dernier le premier titulaire de la médaille d'or du Centre National de la Recherche scientifique.

Pour parler de son œuvre scientifique, je dois me borner aux découvertes les plus éclatantes, à celles qui caractérisent le plus nettement la forme de son génie créateur.

L'admiration de Borel pour Cauchy, fondateur de l'analyse moderne, n'a cessé de croître à mesure qu'il le connaissait. C'était l'heure où les notions mathématiques étaient soumises à une révision rigoureuse et pénétrante. La théorie des ensembles venait de naître et allait rendre l'analyse plus précise, plus subtile et plus abstraite. Elle devint, sous l'action de Borel, un puissant instrument de travail.

Cauchy n'avait jamais donné de définition générale d'une fonction et n'en éprouvait pas le besoin. On connaissait des fonctions particulières construites à partir des fonctions élémentaires et l'on réunissait, sous le vocable fonction, toutes celles qui étaient connues et celles qui seraient découvertes plus tard. A cette conception de Cauchy s'opposait celle de Dirichlet et de Riemann pour qui la notion de fonction reposait sur la possibilité d'une correspondance entre elle et la variable. Borel va concilier les deux points de vue en montrant que les points singuliers tiennent bien peu de place et que toute fonction peut presque partout être indéfiniment approchée par un polynome. Presque partout, c'est-à-dire pour toutes les valeurs de la variable sauf pour celles d'un ensemble de mesure nulle. Cette notion d'ensemble de mesure nulle est une des plus fécondes que l'on doive à Borel; elle a conduit, entre les mains de son auteur et de Henri Lebesgue, à la définition complète de la mesure des ensembles.

Cauchy avait aussi créé la théorie des fonctions de variable complexe reposant sur l'existence de la dérivée, sur la monogénéité. Weierstrass introduisit ensuite la notion d'élément analytique, de cellule initiale dont

la prolifération constitue l'être tout entier. Cette notion, d'apparence plus générale, se substitua bientôt à la première. Borel réussit à démontrer que cette prolifération se heurte en général à des barrières infranchissables pour Weierstrass, mais parfois perméables pour Cauchy. Il rétablit ainsi la primauté de la monogénéité sur l'analyticité, de la définition de Cauchy.

C'est encore Cauchy qui a conduit Borel à l'étude des séries divergentes pour lesquelles il crée un mode de sommation exponentielle qui rend de grands services.

Une autre belle découverte concerne le célèbre théorème de Picard sur le nombre des valeurs exceptionnelles d'une fonction entière. Sa démonstration présente un caractère transcendant et, pendant seize ans, les géomètres ont vainement cherché une démonstration directe. En 1896, Borel trouva cette démonstration et sa méthode, qui permit d'élargir la proposition, suscita un grand nombre de travaux ultérieurs en particulier sur la notion de croissance. Cette démonstration marque une date dans la théorie. « Cette théorie, a écrit Paul Painlevé, a fait plus de progrès dans les dix années qui ont suivi que dans les vingt précédentes, où cependant avaient paru les remarquables travaux de Laguerre, Poincaré, Hadamard ».

On peut, dès ces premières découvertes, discerner la profonde tendance de l'esprit de Borel vers le réel et le concret. Elle se manifeste dans ses recherches les plus abstraites. C'est cette poussée intérieure qui va le diriger vers la Théorie des probabilités et les applications à la statistique, à la théorie des jeux, à la Physique mathématique, disciplines où son action n'a pas été moins décisive qu'en Analyse mathématique.

Depuis Bernoulli, on considérait dans le calcul des probabilités, un nombre fini d'épreuves et on cherchait ce que devenaient les valeurs attachées à ce groupe lorsque le nombre des épreuves augmente indéfiniment. Borel adopte comme donnée une suite infinie d'épreuves et calcule la probabilité pour un événement relatif à ces épreuves, de se produire un nombre fini ou une infinité de fois. Il élargit ainsi le champ d'action du Calcul des probabilités et donne de nombreuses applications arithmétiques.

Dans la Théorie des jeux, il est le premier à faire une étude approfondie de ceux où interviennent à la fois le hasard et l'habileté des joueurs. Il en indique les applications à l'art militaire, la vie économique, les finances, la psychologie.

En Statistique, son influence a largement développé, dans les travaux de l'Institut international de Statistique, le rôle du Calcul des probabilités. Membre honoraire de cet Institut, il a tenu, en juillet dernier, à se rendre à une Session de travail tenue au Brésil et à y donner une communication. Ancien président de la Société de Statistique de Paris, un des fondateurs,

en 1922, de l'Institut de Statistique de l'Université de Paris, il en présidait le Comité de Direction. La valeur philosophique et l'utilité pratique des probabilités l'ont toujours préoccupé comme l'ont montré ses écrits et en particulier le dernier fascicule de son grand Traité.

Son enseignement, solide, vivant, lumineux, entraînait ses auditeurs. Il a heureusement été complété par une foule de publications. Borel a créé et dirigé plusieurs Collections intéressant l'enseignement depuis les éléments jusqu'aux limites de la recherche. Je citerai en particulier la célèbre *Collection de Monographies sur la Théorie des fonctions* où sont exposés ses travaux d'Analyse et à laquelle ont collaboré nombre de ses disciples et de géomètres éminents et le *Traité de Calcul des Probabilités et de ses applications*, somme de nos connaissances dans ce domaine.

Parmi les Ouvrages séparés que domine souvent le point de vue philosophique, je rappellerai seulement : *Les paradoxes de l'infini; Le hasard; L'espace et le temps; Les probabilités et la vie; L'évolution de la Mécanique; Le jeu, la chance et les théories scientifiques modernes.*

Je n'ai pu donner, de l'œuvre scientifique d'Émile Borel, qu'une image imparfaite. Elle a été honorée par son jubilé scientifique couronnant un demi-siècle de dévouement total à la science et à l'enseignement. Ce jubilé fut célébré le 14 janvier 1940, dans le grand salon de la Sorbonne, sous la présidence de M. Yvon Delbos, ministre de l'Éducation Nationale, devant les délégués des grands corps scientifiques français et étrangers, présents malgré les difficultés de l'heure.

Les travaux mathématiques n'ont pas empêché Émile Borel de mener à bien d'autres créations qui ont mis en lumière son ardeur réalisatrice et son talent d'organisation. Je n'en citerai que deux.

Grâce à une action continue, persévérante, exercée en commun avec Jean Perrin et appuyée par les grands universitaires du pays, la France a été dotée d'une organisation de recherches, puissante et souple, pourvue des moyens financiers indispensables, devenue depuis le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'importance ne cesse de croître.

Mais une de ses grandes réussites fut la création de l'Institut Henri Poincaré. Au printemps de 1926, Georges D. Birkhoff, qui séjournait à Paris, me fit part de son désir de créer, avec l'aide de la Fondation Rockefeller, en faveur de la France, un centre de recherches de Physique mathématique. Nous pensâmes aussitôt à nous réunir autour d'une table avec quelques mathématiciens. Émile Borel, heureusement présent, saisit aussitôt la portée de cette offre et, à la fin du repas, les grandes lignes étaient tracées d'un Institut consacré aux Probabilités et aux Théories physiques. Émile Borel s'employa aussitôt de toutes ses forces à sa réalisation. Il obtint de M. de Rothschild les fonds nécessaires qui devaient obligatoirement faire équilibre aux versements américains et, à l'automne 1928, l'Institut était

inauguré par Raymond Poincaré et baptisé du nom de son cousin Henri Poincaré.

L'importance de cette création pour la Science française a été considérable. C'était l'heure où la Physique mathématique, si brillante en France au siècle dernier, était un peu délaissée. Les efforts de Borel à l'Institut Henri Poincaré donnèrent bientôt à cette science, par le concours de personnalités comme celle de M. Louis de Broglie, par des conférences de savants français ou étrangers, par l'activité de séminaires spécialisés, un renouveau qui a remis notre pays à la place qu'il occupait naguère. Émile Borel a eu la joie, avant de disparaître, de voir achevée cette surélévation de deux étages qui en accroît l'activité et en facilite les services.

Émile Borel a joué aussi un rôle important dans la Défense nationale et la vie politique. Pendant la guerre de 1914, il commandait au front une section de repérage par le son. Rappelé au Ministère de la Guerre que dirigeait Painlevé, il fut chargé par lui du Service des inventions intéressant la Défense nationale qu'il organisa. Après la guerre, il entra dans la vie politique en 1924. Maire de Saint-Affrique, conseiller général, il fut élu député de l'Aveyron et le resta pendant douze ans jusqu'en 1936. Il se retira alors de la vie politique après avoir été ministre de la Marine en 1925. Sous l'occupation allemande, en 1941, il fut emprisonné à Fresnes, glorieux châtiment de son attitude résistante. Il avait reçu la Croix de guerre dans le premier conflit et la Médaille de la Résistance avec rosette dans le second.

Mais l'homme politique gardait au cœur l'amour de la science et le désir de la servir. Député, il fit voter cette contribution de l'industrie à la Science (à qui elle doit son existence) qu'on a appelée le « sou des laboratoires », légère fraction de la taxe d'apprentissage qui a été fort utile à notre équipement scientifique. Ministre de la Marine, il donnait aux vaisseaux en construction des noms de savants français, montrant ainsi qu'au sein même des œuvres de guerre, sa pensée demeurait attachée aux grands créateurs des travaux de la paix.

Les succès et les honneurs n'ont jamais altéré en lui une droiture inflexible, une sécurité absolue dans l'amitié, une générosité discrète, une profonde bonté qui se voilait parfois d'une apparente rudesse.

A son foyer s'unissaient harmonieusement deux esprits tournés vers des joies différentes de la pensée mais servis l'un et l'autre par une des plus précieuses qualités humaines : l'imagination. Il semble que leur influence mutuelle ait donné aux romans de l'un la rigueur des analyses psychologiques et de la suite des événements et, aux ouvrages scientifiques de l'autre, le goût de la fantaisie et le sens des images. Tous deux, aux heures graves, se sont consacrés au service du pays, l'un à la Direction des Inventions, l'autre, à la tête d'un hôpital.

Notre Compagnie s'associe respectueusement à la douleur de Madame Émile Borel et offre ses profondes condoléances aux familles Borel et Appell.

La pensée d'Émile Borel continuera longtemps à exercer son influence sur la recherche comme la lumière de ces astres éteints qui continue à se propager dans l'espace. Si l'évocation de cette forme d'immortalité ne peut atténuer notre tristesse, elle l'enveloppe du moins d'une sereine clarté.

GÉOMÉTRIE. — *Approximation des courbes rectifiables par des polygones et intégration.* Note de M. **Arnaud Denjoy**

Approximation d'une courbe rectifiable par un polygone situé dans l'une ou l'autre région de la courbe, l'écart mutuel des deux lignes tendant vers zéro, en même temps que la longueur du polygone tend vers celle de la courbe. Application au calcul des intégrales curvilignes.

Je rappelle ces définitions et j'adopte ces notations. M, M′ désignent des points, e, e', E des ensembles :

Région = ensemble ouvert connexe. *Domaine* = région + sa frontière. $\overline{MM'}$ = segment rectiligne et sa longueur. $(\widehat{MM'}, K)$ = arc direct de la courbe K et longueur de cet arc.

ce. (M, r) = cercle, sphère, etc. de centre M et de rayon r; ci. (M, r) = frontière de ce. (M, r).

dia. e = diamètre de e; fr. e = frontière de e.

e épais = mes. $e > 0$; *plénitude de* $E = e \subset E$ et mes. $(E - e) = 0$; lo. E = longueur de E.

dis. (e, e'), *distance de e et de* $e' = \min \overline{MM'}$, $M \varepsilon e$, $M' \varepsilon e'$; éc. (e/e'), *écart de e sur* e' = max [dis. (e, M'), $M' \varepsilon e'$] = éc. [fr. $e - (\bar{e}' - \bar{e}, \bar{e}') = 0$ si $\bar{e}' \subset \bar{e}$ (1).

écm. (e, e'), *écart mutuel de e et de* e' = le plus grand de éc. (e/e') et de éc. (e'/e).

Soit R une région, Γ = fr.R, A un point de R, $\varepsilon <$ dis (A, Γ), $F(A, R, \varepsilon)$ la région majeure contenant A et formée de points M vérifiant dis $(M, \Gamma) < \varepsilon$. On voit immédiatement que éc. $[F(A, R, \varepsilon)/\Gamma]$ tend vers zéro avec ε. Sinon, décroissant avec ε, ce nombre surpasserait un $\alpha > 0$ indépendant de ε. La méthode du point limite met en évidence M sur Γ, vérifiant dis. $[M, F(A, R, \varepsilon)] \geqq \alpha$. Dans ce. (M, α), R a un point N; A et N peuvent être joints par une ligne brisée l située dans R; dis. $(l, \Gamma) = 2\varepsilon' > 0$; dis. $[M, F(A, R, \varepsilon')] < \overline{MN} < \alpha$, contrairement à notre hypothèse.

Si K est un arc rectifiable, décrit par $M = g(t)$ [t numérique, $a \leqq t \leqq b$, $g(a) = A$], s = lo. $(\widehat{AM}, K)$ $\left(> \text{ et } = \lim\limits_{\omega = 0}\right) \Sigma\, \overline{M_{i-1} M_i}$, si $M_i = g(t_i)$,

$$t_0 = a, \qquad t_n = t, \qquad 0 < t_i - t_{i-1} < \omega \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

$M = f(s)$, $0 \leqq s \leqq$ lo. K. Si K est fermé, de longueur L, $f(s + L) = f(s)$. Si $e \varepsilon K$, lo. e la longueur de l'ensemble des nombres s correspondants.

(1) *Leçons sur le calcul des coefficients des séries trigonométriques*, p. 92.

Si K est une courbe de Jordan (fermée et simple), supposant $0 < s' - s \leqq L/2$, avec $M' = f(s')$: 1° Pour $s' - s \geqq \delta$, $\varphi(\delta, K) = \min \overline{MM'}$ est > 0; 2° ψ étant l'inverse de φ, (φ est continu, et peut-être stationnaire, ψ étant alors discontinu, tous deux non croissants si δ, δ' décroissent) pour $\overline{MM'} \leqq \delta'$: $\psi(\delta', K) = \max(s' - s)$ et $\chi(\delta', K) = \max \text{dia.} (\widehat{MM'}, K,)$ tendent vers zéro avec δ'.

Les théorèmes suivants éclairent la démonstration du théorème de Cauchy-Goursat sur les fonctions holomorphes.

THÉORÈME. — *Dans le plan* U *assimilé au plan complexe* $z = x + iy$, C *et* Γ *désignant deux courbes de Jordan rectifiables, disjointes,* C *fixe,* Γ *variant dans l'une ou l'autre des régions* C^+, C^- *de* C; 1° *si* éc. $(\Gamma/C) = \eta$: $\underset{\eta=0}{\lim} \text{lo.} \Gamma \geqq L = \text{lo. C}$; 2° *si* $\chi(\delta', \Gamma)$ *tend vers zéro avec* δ' *uniformément* (indépendamment de η), *si* lo. Γ *est bornée, et si la fonction* $F(z)$ *est continue dans un domaine* D *contenant* C *à son intérieur :* $\int_C F(z)\,dz - \int_\Gamma F(z)\,dz$ *tend vers zéro avec* η.

Nous supposons C et Γ chacune pourvue d'un sens de parcours positif (ou direct). Selon un des principes d'une de mes démonstrations du théorème de Jordan ([2]), si nous plaçons sur C et sur Γ deux suites de points z_k et t_k respectivement ($k = 0, \ldots, p$), tels que l'intervalle rectiligne $z_k t_k$ soit disjoint de C et de Γ, l'ordre de succession des points z_k sur C et celui des points t_k sur Γ sont identiques ou inverses. Ils sont les mêmes si, de C et de Γ, l'un est dans la région positive de l'autre, celle-ci étant dans la région négative de la première. Nous supposerons par exemple Γ dans C^+ et C dans Γ^-.

1° d étant positif $< L/3$ et δ quelconque entre d et $L/3$, considérons les arcs de C : $j(\sigma \leqq s \leqq \sigma + \delta)$, $j'(\sigma - \delta \leqq s \leqq \sigma + 2\delta)$ et $i(\sigma + 2\delta < s < \sigma + L - \delta) = C - j'$. Quand σ décrit le segment $(0, L)$, le minimum de la distance de i et de j (δ et σ variables) est un nombre positif $\lambda(d)$, non croissant quand d diminue. Si $\eta < \lambda(d)$ et, avec $z = f(s)$, $z' = f(s')$, $0 < s' - s \leqq L/2$, de $|z' - z| < \eta$, on conclut que $s' - s < 2\delta$. Car, pour tout intervalle de longueur d contenant z, z' est sur l'intervalle j' correspondant.

Cela étant, attachons à η le plus grand entier p vérifiant : $\varphi(L/p) > 4\eta$, $\lambda(L/p) > \eta$ et enfin $p < 1/\sqrt{\eta}$ [$\eta p = o(1)$ suffirait]; p, fonction de η, est infini avec $1/\eta$. Sur C plaçons les points $z_k = f(s_0 + kL/p)$ ($k = 0, 1, \ldots, p$). Sur Γ soit ζ_k le point le plus proche de z_k et, sur l'intervalle $\overline{\zeta_k z_k}$, z'_k le point de C le plus proche de ζ_k. D'après éc. $[\Gamma/C] < \eta$, $\overline{z_k \zeta_k} < \eta$ et *a fortiori* $\overline{z'_k \zeta_k} < \eta$. Deux segments quelconques $\overline{\zeta_k z'_k}$, $\overline{\zeta_h z'_h}$ sont disjoints. Car $\overline{\zeta_k z_k}$ et $\overline{\zeta_h z_h}$ le sont, en vertu de $\overline{z_k z_h} > \varphi(L/p) > 4\eta$ et $\overline{\zeta_k z_k} < \eta$, $\overline{\zeta_h z_h} < \eta$. Donc l'ordre des z'_k sur C et celui des ζ_k sur Γ sont identiques. D'ailleurs tout arc $[\sigma - L/p \leqq s \leqq \sigma + (2L/p)]$

([2]) *Konink. Akad. v. Wetenschappen*, Amsterdam, *Proceedings*, **21**, nos 1 et 2, 29 juin 1918; et *Comptes rendus*, **167**, 1918, p. 389.

contient un point z'_k. Mais *a priori*, l'ordre de rencontre des z'_k sur C n'est pas nécessairement celui de leurs indices.

Dans leur ordre de rencontre, les z'_k s'énumèrent en $u_q = f(l_q)(q = 0, \ldots, p,$ $0 < l_q - l_{q-1} < 3L/p,\ l_p = l_0 + L)$, et les ζ_k correspondants, en υ_q.

$$\overline{u_{q-1}u_q} < \overline{\upsilon_{q-1}\upsilon_q} + 2\eta, \qquad \Sigma\overline{u_{q-1}u_q} < \Sigma\overline{\upsilon_{q-1}\upsilon_q} + 2p\eta < \text{lo.}\,\Gamma + 2\sqrt{\eta}.$$

$L - \Sigma\overline{u_{q-1}u_q}$ est une fonction infiniment petite de p croissant, donc de η tendant vers zéro; lo. $\Gamma - L > -\theta(\eta)$, $\theta(\eta)$ fonction positive et infiniment petite avec η pouvant être calculée. Elle est indépendante de Γ, soumise à la seule condition : éc. $(\Gamma/C) < \eta$. Évidemment $\lim\limits_{\eta=0} \text{lo.}\,\Gamma \geqq L$, quelle que soit la façon dont varie Γ.

2° Soit $M > |F(z)|(z \varepsilon D)$, $\mu(\delta)$ le maximum de $|F(z') - F(z)|$ pour $|z' - z| < \delta$; $z, z' \varepsilon D$ et $\Lambda > \text{lo.}\Gamma$. Posons :

$$\left.\begin{aligned} I &= \int_C F(z)\,dz, & I_q &= \int_{u_{q-1}}^{u_q}, & I'_q &= F(u_q)(u_q - u_{q-1}) \\ J &= \int_\Gamma F(z)\,dz, & J_q &= \int_{\upsilon_{q-1}}^{\upsilon_q}, & J'_q &= F(\upsilon_q)(\upsilon_q - \upsilon_{q-1}) \end{aligned}\right\} \qquad (q = 1, \ldots, p).$$

D'après $l_q - l_{q-1} < 3L/p = \omega_\eta$, $I_q = I'_q + \theta\mu(3L/p)(l_q - l_{q-1})$, $|\theta| < 1$; $\overline{\upsilon_{q-1}\upsilon_q} < \omega_\eta + 2\eta$, donc dia. $(\widehat{\upsilon_{q-1}\upsilon_q}, \Gamma) < \chi(\omega_\eta + 2\eta, \Gamma)$. Mais, indépendamment de Γ, $\chi(\delta', \Gamma) < \nu(\delta')$ tendant vers zéro avec δ'. Donc dia. $(\widehat{\upsilon_{q-1}\upsilon_q}, \Gamma) < \nu_\eta$, ν_η tendant vers zéro avec η; $|J_q - J'_q| = \theta'\mu(\nu_\eta)\,\text{lo.}\,(\widehat{\upsilon_{q-1}\upsilon_q}, \Gamma)$, $|\theta'| < 1$. $I - J = \Sigma(I_q - J_q) = \Sigma(I'_q - J'_q) + \theta''\mu(\nu_\eta)(L + \Lambda)$ et $\lim\limits_{\eta=0}(I - J) = \lim\limits_{\eta=0}\Sigma(I'_q - J'_q)$;

$$I'_q - J'_q = [F(u_q) - F(\upsilon_q)](u_q - u_{q-1}) + F(\upsilon_q)[(u_q - \upsilon_q) - (u_{q-1} - \upsilon_{q-1})],$$
$$|I'_q - J'_q| < \mu(\eta)(l_q - l_{q-1}) + 2M\eta; \qquad \Sigma|I'_q - J'_q| < \mu(\eta)L + 2Mp\eta.$$

Or $p\eta = o(1)$. Finalement $I = \lim\limits_{\eta=0} J$.

Dans un espace cartésien, soit K une courbe rectifiable $[M(x) = f(s)]$ de longueur l. D'après un théorème de Lebesgue, les inégalités $|x'_i - x_i| < |s' - s|$ entraînent que sur une plénitude E_0 de K, dM/ds existe. Mais on néglige habituellement de montrer que, sur une plénitude $E \subset E_0$ de K, $|dM|/ds = 1$. Soit h l'ensemble $|dM|/ds < 1$. Si lo. $h > 0$, $\alpha > 0$ existe tel que $h(\alpha)[|dM|/ds < 1 - 2\alpha]$ est épais. Dans $h(\alpha)$ existe un $h(\alpha, \eta)$ épais et fermé, défini par : $\overline{MM'}/|s' - s| \leqq 1 - \alpha$ si $0 < |s' - s| \leqq \eta$, $M \varepsilon h(\alpha, \eta)$, $M' = f(s')$; lo. $h(\alpha, \eta) = \mu > 0$. Soit $s_i (1 \leqq i \leqq n)$ vérifiant $s_0 = 0$, $s_n = l$, $0 < s_i - s_{i-1} < \omega < \eta$; $M_i = f(s_i)$. Si l'arc-segment $(\widehat{M_{p-1}M_p}, K)$ est joint à $h(\alpha, \eta)$, $\overline{M_{p-1}M_p} < (1 - \alpha)(s_{p-1} - s_{p-1})$. Or $\Sigma(s_p - s_{p-1}) > \mu$. On en conclut $\Sigma\overline{M_{i-1}M_i} < l - \alpha\mu$, ce qui est impossible, le premier membre tendant vers l pour $\omega = 0$.

La proposition suivante fournit une application du théorème de Vitali [3].

---

[3] Voir mon étude dans l'*American Journal of Mathematics*, Vol. LXXIII, n° 2, Avril 1951, p. 314-356; *Articles et Mémoires*, II, p. 765-807.

THÉORÈME. — C *étant une courbe de Jordan plane et rectifiable, il existe dans chacune des régions* C^+, C^- *de* C, *des polygones variables* P, P′ *dont l'écart mutuel avec* C *tend vers zéro et dont la longueur tend vers celle de* C.

ε étant un nombre positif donné, soit G la famille des arcs-intervalles γ ou ab de C ainsi caractérisés : γ est contenu dans un rectangle ouvert R (γ) ou $mm'\,n'n$, a étant sur mm', b sur nn' (d'où résulte $\gamma > mn$); le côté mn est dans C^+, le côté $m'n'$ dans C^-, $mm' = nn' = \varepsilon mn = \varepsilon m'n'$.

Soit E la plénitude de C où $|dz|/ds = 1$. Je dis que la famille G couvre indéfiniment (aux sens métrique et topologique) E. Soit $\zeta = f(\sigma)$ un point de E, $(dz/ds)_{s=\sigma} = e^{i\varphi}$; r_1 existe tel que, pour $|s-\sigma| \leqq r_1$:

$$z - \zeta = (s-\sigma)\, e^{i\varphi}\,(1+\delta\varepsilon)\left(1+\delta'\frac{is}{2}\right),$$

δ, δ' réels et δ^2, $\delta'^2 < 1$. Donc $|z-\zeta| > |s-\sigma|(1-\varepsilon)$ et z est dans l'angle $v = v(\zeta, \varepsilon)$ limité par les demi-droites $(z-\zeta)\, e^{-i\varphi} = t(1 \pm i\varepsilon/2)$ (t réel), l'ouverture de v étant sensiblement ε. Soit $w(\rho) = w(\zeta, \varepsilon, \rho)$ le couple de secteurs, opposés par leur sommet ζ, découpé par v dans ce.(ζ, ρ); $w(\rho)$ est fermé par deux arcs de ci.(ζ, ρ), savoir $\widehat{\mu\mu'}$ (direct) vers les $s < \sigma$ et $\widehat{\nu\nu'}$ (rétrograde) vers les $s > \sigma$. Si $r_2 = r_1(1-\varepsilon)$, l'arc $(\sigma - r_1 \leqq s \leqq \sigma + r_1)$ de C parcouru à partir de ζ dans un sens ou dans l'autre sort de $w(r_2)$ par un premier point α sur $\widehat{\mu\mu'}$, un premier point β sur $\widehat{\nu\nu'}$. L'arc $(\alpha\zeta\beta, C)$ est dans $w(r_2)$. L'arc complémentaire $(\beta\alpha, C)$ est à distance positive r_3 de ζ. Si $r < r_3$, la totalité de C située dans ce.(ζ, r) est contenue dans $w(r)$. Soient $\widehat{mm'}$, $\widehat{nn'}$ les arcs de ci.(ζ, r) fermant $w(r)$. Remplaçons-les par leurs cordes. Nous formons un rectangle R; a et b étant les premiers points de rencontre de C parcouru à partir de ζ avec $\overline{mm'}$ et $\overline{nn'}$, les triangles (fermés) $m\zeta n$ et $m'\zeta n'$ ne contiennent aucun autre point de C autre que ζ; mn est dans C^+, $m'n'$ dans C^-. D'après $r_1 < 1$, tout point de R est distant de C de moins de ε; $\gamma = (ab, C)$, avec $R(\gamma) \equiv R$, remplit les conditions des arcs de G. Notons que lo. (C^+. fr. R) et lo. (C^-. fr. R) sont $< mn(1+2\varepsilon) < \gamma(1+2\varepsilon)$.

r étant quelconque inférieur à r_3, la famille des arcs γ que nous avons définis et qui appartiennent à G couvre indéfiniment ζ; G couvre indéfiniment E. Il existe donc une collection dénombrable Γ d'arcs γ_i, disjoints, couvrant une plénitude E_1 de E, donc de C; $C - \Gamma = \varpi$ est fermé et lo.$\varpi = 0$. On peut trouver p tel que $L - (\gamma_1 + \ldots + \gamma_p) < \varepsilon/16$ (L = lo.C); $C - \Sigma\gamma_i (1 \leqq i \leqq p)$, contenant ϖ, est formé d'arcs-segments u, de points isolés j, en nombre total égal à p. Entourons chaque arc-segment u d'un carré ouvert c ayant pour centre le milieu de u et pour côté le double du diamètre de u; Σ lo.(fr.c) $< \varepsilon/2$. Formons les carrés ouverts c' de côté $\varepsilon/(2p)$ ayant les points j pour centres. Σ lo.(fr.c') $< \varepsilon/2$. Soit $R_i = R(\gamma_i)$ ou $m_i m'_i n'_i n_i$;

$$\sum_{i \leqq p} \text{lo.}(C^+.\text{fr.}R_i) < \Sigma\gamma_i(1+2\varepsilon) < L(1+2\varepsilon).$$

Même conclusion si l'on remplace C^+ par C^-. Soit $H = \sum_{i \leq p} \text{fr}.R_i + \Sigma \text{fr}.c + \Sigma \text{fr}.c'$; lo.$(C^+.H)$ et lo.$(C^-.H)$ sont $< L + \varepsilon(2L + 1)$.

La courbe C est tout entière dans l'ensemble ouvert $V(\varepsilon) = \sum_{i \leq p} R_i + \Sigma c + \Sigma c'$; $V(\varepsilon)$ est une région parce que tout point de $V(\varepsilon)$ peut être joint à C par un intervalle rectiligne, inférieur à ε en longueur [donc éc. $[C/V(\varepsilon)] < \varepsilon$] et inclus dans $V(\varepsilon)$; $F(A, C^+, \varepsilon)$ et $F(B, C^-, \varepsilon)$, A étant fixe dans C^+, B fixe dans C^-, sont dans deux régions S, S' de $U - V(\varepsilon)$, S et S' sont limitées par des polygones *simples* (conséquence de la biconnexité du plan) P et P'; ceux-ci, inclus respectivement dans $C^+.H$ et dans $C^-.H$ ont des longueurs inférieures à $L + \varepsilon(2L + 1)$; quand ε tend vers zéro, ces longueurs, dont la plus petite limite vaut au moins L, tendent vers L; d'autre part, éc.$[F(A, C^+, \varepsilon)/C]$ et éc.$[F(A, C^-, \varepsilon)/C]$ tendant vers zéro avec ε, la proposition est entièrement établie.

P (mêmes considérations pour P') est un polygone unique, en tant que partie commune aux frontières de deux régions [P est la frontière, totale pour la région de $U - V(\varepsilon)$ contenant A, et partielle pour $V(\varepsilon)$]. Pour rejeter l'hypothèse des sommets doubles de P, même raisonnement que dans le cas des polygones d'approximation d'un continu, tirés d'un quadrillage du plan.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Associations phénaziniques colorées. — Le cas des* N-*méthyl phénazinones* (*pyocyanine et parapyocyanine*). *La semiquinone pyocyanique.* Note de MM. **Charles Dufraisse, André Étienne, Edmond Toromanoff** et **Yves Fellion.**

Deux hydrures particulièrement autoxydables, les leucodérivés correspondant à deux phénazinones isomères (pyocyanine et parapyocyanine) sont isolés à l'état cristallisé. On met en évidence l'absence d'association moléculaire entre ces formes réduites et oxydées. Cependant, en milieu neutre, est isolé pour la première fois un corps intermédiaire radicalique, stable sans salification : la semiquinone pyocyanique.

Nous avons étendu aux deux N-méthylphénazinones, I et II, nos recherches antérieures [1] sur les associations moléculaires colorées entre les phénazines et leurs N-dihydrures des séries hydroxylées et méthoxylées α et β.

La question restait posée de savoir si les colorations intenses de certains antibiotiques à structures phénaziniques pouvaient être dues à un type particulier d'association. Un tel exemple était déjà fourni par la chlororaphine, pigment vert sécrété par *Bacillus chlororaphis* [2].

L'une des deux phénazinones étudiées, la pyocyanine, I, matière colo-

(1) C. Dufraisse, E. Toromanoff et Y. Fellion, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1673.

(2) C. Dufraisse, A. Étienne et E. Toromanoff, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 920.

rante des suppurations bleues (*Pseudomonas aeruginosa*), présente un grand intérêt chimique et biologique. Indicateur d'oxydo-réduction, elle possède en outre, un pouvoir connecteur entre deux systèmes de ferments redox ([3]). Son isomère, II, la N-méthylaposafranone, ou « parapyocyanine », n'a pas les mêmes propriétés.

Nous avons d'abord préparé, en opérant à l'abri complet de l'oxygène, les leucodérivés cristallisés, III et IV, correspondant à la pyocyanine, I, et à son isomère, II. Le premier, III, celui de la pyocyanine, n'avait été qu'entrevu, mais il n'avait pas été obtenu à l'état cristallisé à cause de sa grande facilité d'autoxydation. Quant au second, IV, celui de la parapyocyanine, il n'était pas encore connu. La méthyl-10 dihydro-9.10 hydroxy-1 phénazine (leucopyocyanine), III, $C_{13}H_{12}ON_2$, F sous vide 72-75° (alcool méthylique), plaquettes légèrement colorées en vert, a été obtenue par hydrogénation catalytique (nickel de Raney) de la pyocyanine, I, elle-même préparée selon Wrede et Strack ([4]). La grande affinité de ce leucodérivé pour l'oxygène nous a mis dans l'obligation d'opérer la détermination de son point de fusion au bain d'acide, parce qu'il a fallu mettre le produit dans un tube scellé sous vide. L'oxygène, presque inévitable en traces, est la cause de la très faible coloration verte de la leucopyocyanine, coloration qui correspond à une minime oxydation superficielle des cristaux en corps vert, étudié plus loin. La méthyl-10 dihydro-9.10 hydroxy-3 phénazine (leucoparapyocyanine), IV, $C_{13}H_{12}ON_2$, F 160-163° (alcool éthylique), plaquettes incolores, a été préparée par hydrogénation (nickel de Raney) de la parapyocyanine, II, elle-même obtenue suivant la méthode de F. Kehrmann et F. Cherpillod ([5]).

On a déterminé par l'iode les pouvoirs réducteurs, avec toutes les précautions indispensables contre l'oxygène ambiant; en plus, dans le cas de la pyocyanine dont la coloration bleue masque les virages, on a dû extraire l'iode libre (par S_2C) pour le titrer à part en fin d'opération. Les résultats correspondent, avec des écarts n'atteignant que 1 % au maximum, à deux hydrogènes oxydables par unité phénazinique.

Ayant en mains ces dihydrures, on n'a pas manqué de rechercher s'ils ne donnaient pas d'associations cristallines, à colorations intenses, avec le terme non hydrogéné correspondant, comme on l'a observé antérieurement avec nombre de corps phénaziniques ([6]).

Opérant entièrement à l'abri de l'air, on a mouillé d'alcool éthylique une série de mélanges, où, les poids du constituant hydruré restant fixes

---

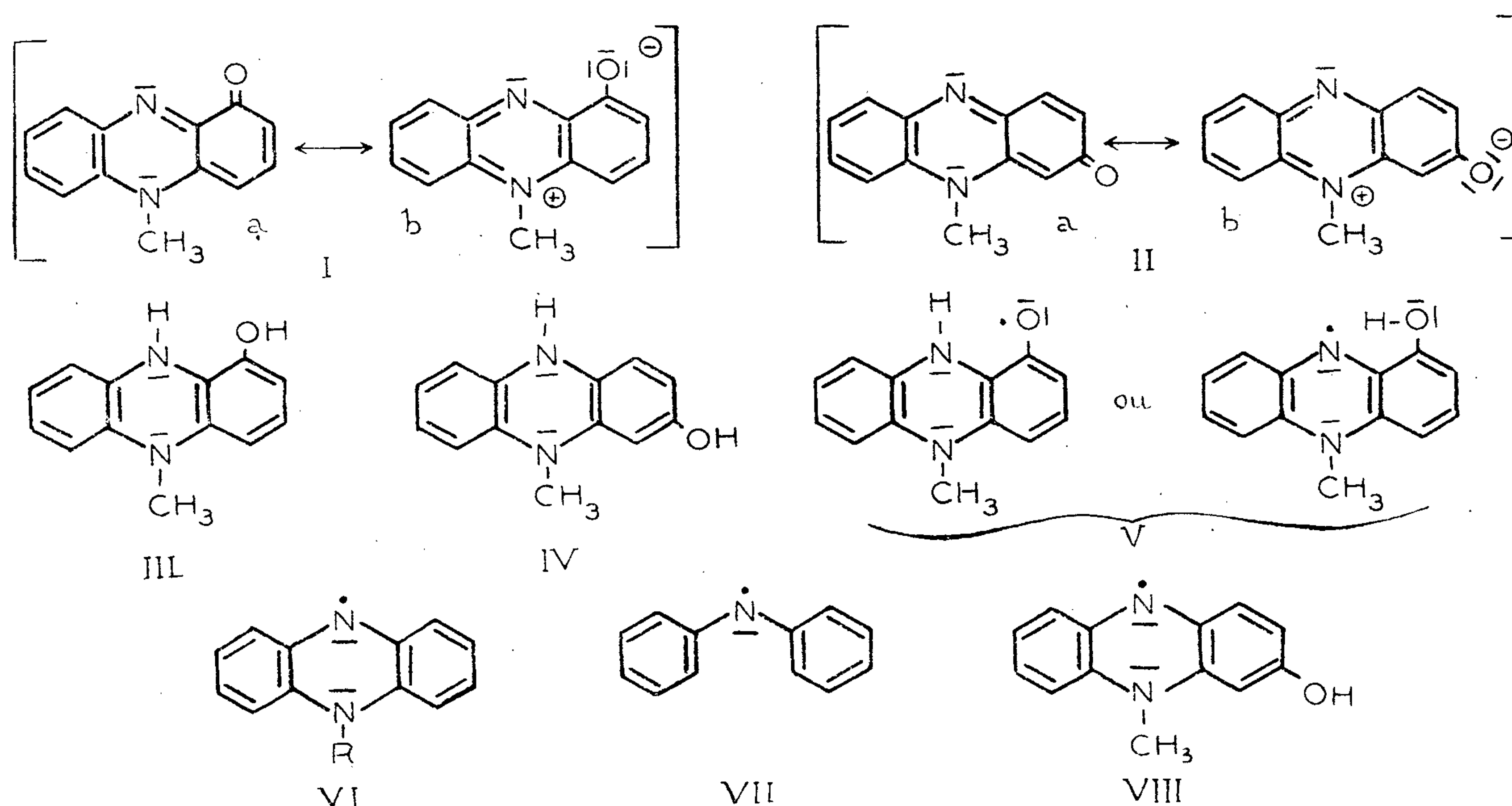
([3]) B. Flaschenträger et E. Lehnartz, *Physiologische chemie*, Erster band, 1951, p. 1235.

([4]) *Org. Synth.*, 26, p. 86.

([5]) *Helv.*, 7, 1924, p. 973.

([6]) E. Toromanoff, *Thèse*, Paris (sous presse). On y trouvera une bibliographie détaillée.

et égaux à 1, ceux du constituant non hydruré variaient de 1 à 9, de façon à balayer tout le secteur des proportions susceptibles, d'après l'exemple des autres corps phénaziniques, de faire apparaître les cristaux d'une association, quelle qu'en puisse être la composition. En aucun cas, pas plus pour la pyocyanine, I, que pour son isomère para, II, on n'a observé d'autres cristaux que ceux des deux constituants séparés.



Au lieu de mélanger le corps et son hydruré, comme il vient d'être dit, on peut également opérer en partant de l'un ou de l'autre des deux constituants que l'on hydrogène, ou bien que l'on déshydrogène, progressivement. Quand on a ainsi procédé, dans le passé ([6]), avec les corps phénaziniques ordinaires, les résultats ont été les mêmes que par la méthode des mélanges, c'est-à-dire que l'on obtient les cristaux fortement colorés de l'association moléculaire, surmontés d'une liqueur mère sans autre coloration que celles des constituants séparés.

Avec la pyocyanine, au contraire, un fait entièrement nouveau s'est manifesté : l'hydruration partielle du colorant (nickel de Raney), tout comme l'oxydation ménagée de son leuco (par O_2 atmosphérique), déterminent dans les liqueurs une coloration verte intense due à la production d'un composé intermédiaire entre la pyocyanine et son dihydrure. Ce corps a pu être isolé en prenant d'extrêmes précautions contre l'oxygène atmosphérique. Il se présente en prismes vert très foncé, relativement stables à l'état sec. Recristallisé dans l'alcool, il fond instantanément à 92-94° (au bloc Maquenne), alors que la pyocyanine et son dihydrure, qui l'encadrent par leurs compositions, fondent respectivement à 197-198° (fusion instantanée au bloc Maquenne) et à 72-75° (en tube scellé sous vide).

L'individualité des cristaux du nouveau corps ne fait donc pas de doute; en particulier à l'état sec, ils paraissent plus stables à l'air que ceux du dihydrure. La composition a été déterminée par titrage à l'iode de l'hydrogène labile par la même technique et les mêmes précautions que pour les dihydrures. Elle l'a été également par la technique de la formation par hydrogénation. Il y a un hydrogène labile par molécule pyocyanique (écarts relatifs 3 à 7 %).

Le composé vert est donc bien l'intermédiaire entre la pyocyanine et son dihydrure. Comme nos expériences excluent de la manière la plus formelle une association entre ces deux corps, il faut en conclure que le corps vert est monomoléculaire et résulte de la fixation d'un seul atome d'hydrogène par molécule de pyocyanine. Par suite, sa constitution est du type semiquinoïde, c'est-à-dire radicalique, V. On en a eu la confirmation par le phénomène de la résonance paramagnétique, étudié au spectrographe hertzien (7).

C'est le moment de rappeler que L. Michaelis (8), d'une part, et B. Elema (9), d'autre part, étudiant l'hydrogénation de la pyocyanine en solution acide, avaient démontré la production d'un intermédiaire semiquinoïde. Le produit en question, qui n'a d'ailleurs pas été isolé, devait être le sel mériquinoïde du corps vert que nous décrivons.

De leur côté R. Kuhn et K. Schön (10), oxydant la leucopyocyanine par le tétroxyde de chlore avaient obtenu à l'état cristallisé un perchlorate de pyocyaninium, auquel les mesures de magnétisme avaient permis d'attribuer la constitution d'un sel semiquinoïde.

Il convient de mentionner aussi, dans un ordre d'idée apparenté, le « phénazyle », VI, de Mc Ilwain (11), radical appartenant plutôt, il est vrai, à la série des diarylazotes, VII, qu'à celle des semiquinones.

Le produit vert que nous présentons est donc, à notre connaissance, le premier corps de structure semiquinoïde, isolé à l'état cristallisé et qui ne soit pas stabilisé par salification.

Chose singulière, il n'a pas été possible de retrouver l'intermédiaire correspondant avec l'isomère para, ni même seulement d'en entrevoir la formation éphémère, ne serait-ce que par quelque anomalie fugace de coloration, et ceci pas plus dans l'hydrogénation de la parapyocyanine, II, que dans l'oxydation de son dihydrure, IV (12).

(7) Détermination effectuée par M. Uebersfeld.

(8) *Naturw.*, 19, 1931, p. 461.

(9) *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 50, 1931, p. 807-826.

(10) *B.*, 68-II, 1935, p. 1537-1539.

(11) *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1704-1711.

(12) D'après les mesures des potentiels d'oxydoréduction de Preisler et Hempelmann (*J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 141) la forme semiquinoïde existerait en solutions acides, donc à l'état salifié.

La semiquinone ortho, V, se trouve ainsi avoir une stabilité exceptionnelle, dont la cause pourrait être, au moins pour une part, la chélation de l'hydrogène ([13]), possible en ortho, V, et manifestement impossible en toute autre position de l'oxygène. Toutefois cette cause de stabilité n'est probablement pas la seule, ni peut-être même la principale, comme le montre l'existence du phénazyle, VI, où le phénomène de chélation n'intervient pas. On ne voit pas, en effet, pourquoi, sous la forme hydroxyphénazyle, VIII, la parasemiquinone n'aurait pas la faculté d'apparaître et de subsister au moins quelques instants. Il y a là, en tout cas, une nouvelle preuve que phénazyle et semiquinone pyocyanique appartiennent à deux classes entièrement différentes de radicaux libres.

Si la production d'une semiquinone semble somme toute assez naturelle chez une phénazinone, en raison de son caractère partiellement quinoïde, I *a*, on a plus de mal à comprendre pourquoi ni l'une ni l'autre des deux phénazinones isomères ne s'avère apte à former d'association avec son dihydrure, ce qui est pourtant une propriété commune aux deux formes électromères principales, aussi bien aux formes quinoniques, I *a* et II *a*, qu'aux formes phénaziniques, I *b* et II *b*.

CYTOLOGIE. — *L'appareil parabasal et l'appareil de Golgi sont un même organite. Leur ultrastructure, leurs modes de sécrétion.* Note de M. **Pierre-P. Grassé.**

L'appareil parabasal est un organite cellulaire caractéristique des Zooflagellés et de certains Phytoflagellés (Cryptomonadines). Par les techniques cytologiques et la microscopie optique, on a précisé sa morphologie et son mode de reproduction depuis plusieurs années ([1]), ([2]).

Duboscq et Grassé (1925) ont établi son homologie avec l'appareil de Golgi des cellules sexuelles, lequel se présente sous la forme de dictyosomes dispersés dans le cytoplasme ou rassemblés autour du centrosome (idiozome). Le problème s'était obscurci, du fait que certains cytologistes (Parat et autres) assimilaient l'appareil de Golgi à des vacuoles et séparaient de celui-ci les dictyosomes qu'ils faisaient dériver des mitochondries. Aujourd'hui, nous savons que ces interprétations sont fautives et nous avons montré, tout récemment ([3]) (1955), que l'appareil de Golgi n'a rien à voir avec le chondriome ni avec les vacuoles.

([13]) Cette idée a été émise par M. Kirrmann lors d'une discussion orale au Congrès de Zurich (juillet 1955).

([1]) O. Duboscq et P.-P. Grassé, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 477.
([2]) O. Duboscq et P.-P. Grassé, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 73, 1933, p. 381-621.
([3]) P.-P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1243.

L'application de la microscopie électronique comparativement aux Zooflagellés et aux cellules sexuelles permet aujourd'hui de donner au problème une solution dépourvue de toute ambiguïté.

Les Flagellés utilisés sont des symbiotes de Termites, choisis parce que nous les avons en abondance et parce que nous connaissons bien leur structure. Ce dernier point est la condition indispensable à l'interprétation correcte des coupes ultraminces (200-300 Å). Deux *Foaina* (*F. dogieli* et *F. grassii*), *Trimitus divergens* et *Joenia annectens* symbiotes de *Calotermes flavicollis* et *Pyrsonympha flagellata* symbiote de *Reticulitermes lucifugus* nous ont fourni l'essentiel de notre matériel.

L'appareil parabasal, dans toutes les espèces précitées, affecte la même structure. Il se compose de lamelles doubles, ou mieux saccules aplatis disposées les unes contre les autres à la façon des feuillets d'un livre. Les lamelles sont au nombre de 26 à 32 dans les parabasalies de *Joenia annecteus*, au-dessus de 20 chez *Foania dogieli*, de 10 à 12 chez *Foaina grassii*, d'une vingtaine chez *Pyrsonympha flagellata* et chez le minuscule *Trimitus divergens* ([4]).

Il s'agit bien de saccules plats, de sachets empilés les uns contre les autres et non de faisceaux de tubules, car dans *aucune* préparation nous n'avons observé de sections circulaires ou ovalaires; aspects qui devraient se rencontrer étant donné le nombre élevé des coupes examinées par nous, coupes dont la plupart doivent être obliques.

Les saccules sont limités par une membrane qui mesure environ 80 Å d'épaisseur. Entre les deux parois, aplaties l'une contre l'autre, règne un espace qui apparaît en clair sur les préparations (*Pl.* I et II). Sur leurs bords latéraux, les saccules se gonflent parfois très fortement; un tel aspect se voit très nettement sur les figures 1 à 4. On a l'impression, sinon la

---

([4]) L'appareil parabasal de *Trichomonas muris* a été vu par E. Anderson ([5]) (1955) qui le décrit comme un faisceau de filaments. Les photographies qu'accompagnent le texte de cet auteur montrent que la fixation du Flagellé est médiocre et ne permet absolument pas de comprendre la structure de cet organite.

En vérité, Wolken et Palade ([6]) sont les seuls cytologistes à avoir vu correctement l'appareil de Golgi des Protistes à l'aide du microscope électronique. En 1953, ils ont signalé chez une Euglène (*Poteriochromonas stipitata*) une formation qu'il nomme « reticulum endoplasmique », pour des raisons qui nous échappent complètement car les photographies ne montrent pas du tout un réseau, et qui représente un dictyosome. Ces auteurs n'auraient eu aucune peine à en établir l'homologie s'ils avaient connu les travaux français (Grassé et Hollande ([7]), 1941; Hollande ([8]), 1942).

([5]) E. ANDERSON, *J. of Protozool.*, 2, 1955, p. 114-124.

([6]) J.-J. WOLKEN et G. E. PALADE, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 56, 1953, p. 873-882.

([7]) P.-P. GRASSÉ et A. HOLLANDE, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 82, 1941, p. 301-319.

([8]) A. HOLLANDE, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 88, 1942, p. 73-170.

certitude, qu'aux bords des saccules, et à leur intérieur s'élaborent des vésicules qui tombent dans le cytoplasme. Tous les nombreux parabasaux que nous avons observés montrent cette structure. On peut en déduire que tous sécrètent abondamment, même pendant l'interphase.

Nous avons observé un autre aspect de la sécrétion, à l'extrémité opposée à l'insertion sur le filament parabasal, les lamelles se gonflent beaucoup sur toute leur longueur et leur contour devient très irrégulier. Les lamelles ainsi gonflées se segmentent et donnent de grandes vésicules qui manifestement correspondent à la substance chromophobe montrée par le microscope optique. Il n'y a guère de doute que la substance chromophobe provienne d'une transformation de la substance même des lamelles les plus distales.

Nous attribuons ainsi deux types d'activité élaboratrice à l'appareil parabasal : 1° l'émission des vésicules latérales; 2° la transformation vésiculaire des lamelles distales.

En conséquence, normalement, un parabasal perd ses lamelles distales; on peut supposer qu'il en acquiert de nouvelles dans la région proximale, au voisinage du filament parabasal, mais de ce processus nous n'avons nulle preuve. Rappelons qu'au cours de la mitose, chez de nombreux Flagellés, l'appareil parabasal subit une fonte partielle et bien souvent se forme *de novo* dans l'un des individus-fils ([9]), ([10]).

Dans une *Joenia* adulte, le nombre des parabasalies peut dépasser la cinquantaine. On peut juger par là de l'importance des surfaces intervenant dans la sécrétion et l'intensité de cette dernière.

Si l'on compare l'appareil parabasal aux dictyosomes des cellules sexuelles, on ne peut pas ne pas être frappé par leurs étroites similitudes. La figure 5 (*pl.* II), nullement choisie pour les besoins de notre cause, représente deux beaux dictyosomes d'un ovocyte I d'Escargot. Qui ne serait pas prévenu de leur origine ne pourrait les séparer des parabasaux; nous avons d'ailleurs tenté cette épreuve sur plusieurs personnes et l'impossibilité de distinguer parabasaux et dictyosomes, considérés isolés du reste de la cellule, est apparue clairement.

En fait, parabasaux et dictyosomes, c'est-à-dire appareil de Golgi, ont la même structure et, aujourd'hui nous pouvons l'affirmer, les mêmes modes de sécrétion : émission de vésicules latérales, nommées par nous vésicules chromophobes dans notre Note de 1955 ([3]) et dissociation des lamelles distales (logées dans la concavité de la barquette que forment les lamelles superposées du dictyosome). Celles-ci au cours de la formation de l'acrosome montrent en toute netteté la dissociation vésiculaire qui se voit

([9]) P.-P. Grassé et A. Faure, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1893.
([10]) P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, I, fasc. 1, 1952, p. 65-68.



1

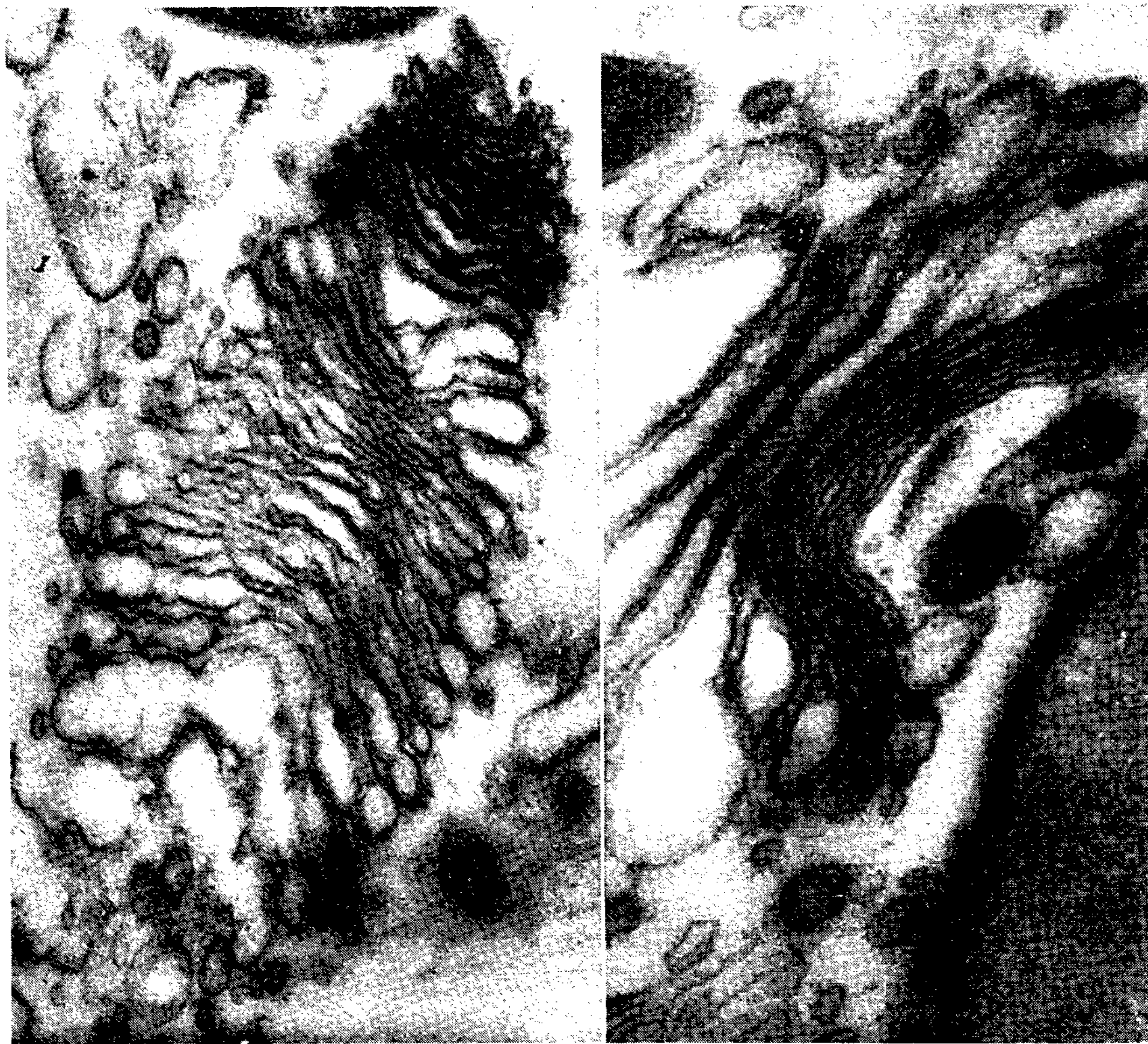


2

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un *Trimitus divergens* intéressant, le flagelle dont deux fibres sont bien visibles, le noyau au-dessous du flagelle, le parabasal au-dessus du noyau. Dans le cytoplasme : grandes vacuoles, les ellipsoïdes grises sont des mitochondries dont les cloisons transverses ne sont pas visibles sur cette préparation. Direct × 20 000; photo × 45 000.

Fig. 2. — Deux parabasalies de *Joenia annectens*, sur l'extrémité droite desquelles on voit en noir la section du filament parabasal. Direct × 20000; photo × 50 000.

3 4





5

Fig. 3. — Parabasal de *Foaina dogieli*; la bande noire située en haut du parabasal est probablement la coupe du filament parabasal, très développé dans cette espèce. Direct × 20 000; photo × 40 000.

Fig. 4. — Parabasal de *Foaina grassii* (?). Direct × 20 000; photo × 40 000.

Fig. 5. — Deux dictyosomes d'un ovocyte d'*Helix pomatia*. Direct × 17 300; photo × 44 000.

non moins bien dans l'élaboration de certaines enclaves vitellines dans les ovocytes.

La différence entre dictyosomes et parabasaux tient exclusivement aux rapports qui s'établissent entre ces derniers et le centrosome par l'intermédiaire d'un filament parabasal qui manque toutefois dans divers Zooflagellés et Phytoflagellés. C'est ainsi que les parabasaux des *Pyrsonympha* se présentent comme des dictyosomes dispersés; ils en ont exactement l'ultrastructure et la configuration. D'ailleurs, les dictyosomes n'échappent point à l'influence du centrosome : ne sont-ils pas groupés autour de lui dans les neuroblastes avant de donner le réseau endocellulaire de Golgi, propre aux neurones des Vertébrés; ne le sont-ils pas très fortement dans les cellules spermatiques pour former l'idiozome, producteur de l'acrosome?

Nos observations confirment entièrement l'interprétation ancienne de Duboscq et Grassé d'après laquelle l'appareil parabasal et l'appareil de Golgi (dictyosomes) sont un seul et même organite, et aussi l'hypothèse que nous proposions, il y a quelque 30 ans, de l'appareil parabasal organite sécréteur ([11]).

Nous ajouterons, il ne faut pas craindre en cytologie de se répéter, que l'appareil de Golgi est sans aucun rapport avec le vacuome (notion qui nous paraît peu applicable à la cellule animale), qu'il est tout-à-fait indépendant du chondriome (Parat et son école), qu'il est étranger à tout dérivé centriolaire (Lwoff). Enfin, la zone de Golgi n'a pas de réalité; une analyse morphologique soigneuse révèle constamment, et cela aussi bien en microscopie optique qu'électronique, que l'appareil de Golgi est dans toute cellule un organite défini et non un arlequin de corpuscules anonymes.

M. **Georges Curasson** adresse en hommage à l'Académie une collection des principaux Ouvrages qu'il a publiés : 1° *La peste bovine*. Préface de Henri Vallée; 2° *Traité de Pathologie exotique vétérinaire et comparée*, tomes I et III. Deuxième édition, tomes I, II et III; 3° *Le Chameau et ses maladies;* 4° *Traité de protozoologie vétérinaire et comparée*, tomes I, II et III ; 5° *Maladies infectieuses des animaux domestiques*, tomes I et II.

DÉSIGNATIONS.

M. **Pierre-Paul Grassé** est désigné pour représenter l'Académie au **Xe Congrès international d'Entomologie** qui aura lieu à Montréal, du 17 au 25 août 1956.

([11]) P.-P. Grassé, *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925, p. 1097.

CORRESPONDANCE.

M. **Max Winders**, Associé étranger de l'Académie des Beaux-Arts, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Émile Borel*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Development of apparatus and methods for Rœntgen studies in hæmodynamics*, by Åke Gidlund (Thèse, Uppsala).

2° Association des Services géologiques africains. Réunion de Nairobi (7-11 septembre 1954). *Compte rendu et communications*.

3° Houillères du Bassin de Lorraine. 1855. *Merlebach*. 1955.

ALGÈBRE. — *Une théorie algébrique du codage*. Note de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Georges Darmois.

Étant donné un ensemble A_0 de « messages élémentaires » et un ensemble A_0 de « lettres » on peut définir un code comme une correspondance $\mathcal{C}$ entre les éléments de A_0 et certaines séquences de lettres (les « mots ») telle qu'inversement à toute semblable séquence corresponde au plus une suite unique de messages. Ceci revient à dire que le décodage doit être sans ambiguïté quand il est possible ou encore que $\mathcal{C}^{-1}$ est quasi fonctionnelle (1). Ces structures jouent un certain rôle dans la théorie des algorithmes et, en calcul des probabilités, dans celles des événements récurrents (2) puisque cette dernière étudie les processus stochastiques sur les suites de lettres associés par $\mathcal{C}$ à d'autres définis sur A_0.

Le but de la présente Note est d'indiquer comment cette théorie peut être replacée dans ce qui semble être son domaine naturel : la théorie des demi-groupes et l'on observera que les notions utilisées ici, qui sont classiques (3) dans ce domaine ont une interprétation très immédiate et souvent importante sur le plan de la réalisation physique des machines codeuses et transcodeuses.

Définition. — 1° Soient A et A respectivement les demi-groupes libres

(1) J. Riguet, *Bull. Soc. Math. France*, 76, 1948, p. 129.

(2) *Cf.* B. Mandelbrot, *Contr. théorie math. des jeux de communications*, Paris, 1953, p. 124, pour une étude des relations entre codage et événements récurrents.

(3) *Cf.* P. Dubreil, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 16, auquel sont empruntés les éléments de la théorie des demi-groupes utilisés ici.

engendrés par A_0 et A_0. On dira que la structure (A_0, A_0, $\mathcal{C}$) est un code [1] si l'extension de $\mathcal{C}$ à A est un isomorphisme entre A et un sous-demi-groupe P de A.

2° Un code sera dit fini si la longueur de tous ses mots (c'est-à-dire des éléments de $P_0 = \mathcal{C}A_0$) est finie; *unitaire* [3] à gauche ou à droite, *net* [3] à gauche ou à droite s'il en est de même du sous-demi-groupe $P \subset A$.

3° K étant une partie quelconque d'un demi-groupe quelconque aussi D, on appellera « *équivalence syntactique* » [$\equiv(D; K)$] la relation entre éléments de D : $a \equiv a'$ (D; K) si et seulement si pour tout $x, y \in D$ $xay \in K \rightleftharpoons xa'y \in K$.

On démontre :

$\equiv(D; K)$ est une relation d'équivalence régulière [3]. (En effet la définition s'écrit aussi $K^{\cdot} . ay = K^{\cdot} . a'y$ pour tout y. Donc $\equiv$ qui est manifestement une équivalence, est régulière à droite et à gauche.)

Si K est un sous-demi-groupe Q de D, $\equiv(D; Q)$ est la moins fine des relations d'équivalence régulières pour lesquelles Q soit saturé [3]. (En effet si ρ est une telle relation $a\rho a'$ entraîne $xay \rho xa'y$ et, par conséquent, $xay \in Q$ entraîne $xa'y \in Q$.)

Evidemment si D était un groupe $\equiv(D; K)$ serait l'équivalence normale associée au plus grand sous-groupe invariant contenu dans K. On appellera φ_K l'homomorphisme attaché à $\equiv(D; K)$. La relation $\equiv(\varphi_K D; \varphi_K K)$ est réduite à l'égalité et l'on dira que $\varphi_K K$ est *syntactiquement simple* dans $\varphi_K D$. Si $A \supset P$ est un code $\varphi_P A$ et $\varphi_P P$ en seront les *demi-groupes fondamentaux*. On démontre : Si le code est fini, $\varphi_P A$ est fini (la réciproque n'est pas vraie : en particulier si $\varphi_P A$ est un groupe, le code n'est fini que s'il est cyclique et $\varphi_P P$ réduit à l'élément unité). P est unitaire ou net en même temps que $\varphi_P P$. Réciproquement il est important de savoir si un couple de demi-groupes $A' \supset P'$ syntactiquement simples peuvent être les demi-groupes fondamentaux d'un code pour un certain choix de générateurs :

Une condition nécessaire et suffisante est que pour tout $p, q \in P'$ $ps \in P'$ et $sq \subset P'$ entraîne $s \in P'$.

La propriété est donc indépendante du choix des générateurs. La démonstration que nous ne pouvons donner ici repose sur le fait que si $s \notin P'$ la suite psq correspondrait à deux suites de messages irréductiblement distinctes. Il en résulte la possibilité de construire explicitement tous les codes (qui sont en nombre infini) correspondant à des demi-groupes fondamentaux donnés.

Enfin des méthodes d'énumération permettent d'énoncer :

Si (A_0, A_0, $\mathcal{C}$) est un code fini et si P est un demi-groupe net, P est unitaire. (La réciproque n'est pas vraie.)

En effet le fait que P soit unitaire correspond à la possibilité d'ordonner ses

---

[1] J. Riguet emploie le mot code dans une acception plus générale. La définition adoptée ici est celle implicitement utilisée dans la théorie des communications.

mots de façon lexicographique sans qu'aucun ne soit le commencement d'un autre (ou encore qu'il existe un « arbre de codage ») et le fait qu'il soit net à la possibilité qu'une séquence quelconque de lettre puisse être complétée en une suite de mots.

Ceci permet de répondre à un problème pratique d'optimalité ([5]) en montrant que la classe des codes unitaires est admissible. En outre ceci indique l'existence de codes finis nets et unitaires à gauche et à droite à la fois qui ne correspondent à aucun groupe. L'inventaire de ces demi-groupes particuliers reste encore à faire.

ANALYSE ABSTRAITE. — *Sur l'extension d'une mesure* (qui peut être non archimédienne), *simplement additive sur une tribu de Boole simplement additive à une autre tribu, plus étendue*. IV. *Extension de mesure dans le cas général.* Note de M. **Otton Martin Nikodým**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La méthode utilisée dans la Note précédente pour étendre une mesure dans un cas spécial est appliquée ici au cas le plus général. Comme ce cas exige l'extension des corps linéairement ordonnés par adjonction des éléments nouveaux, la méthode de ces extensions est indiquée et une difficulté qui s'y produit, concernant les types logiques, est surmontée par un artifice, basé essentiellement sur l'axiome du choix.

10. Nous reprenons les notions et notations de trois Notes précédentes ([1]). Nous allons considérer le cas général où la condition spécifiée dans la Note III n'est pas admise. Désignons par card E le nombre cardinal de l'ensemble E. La quantité $\rho \in \Phi$ telle que $\Gamma^* \leqq \rho \leqq^* \Delta$ peut n'exister du tout, donc, pour appliquer le procédé de Banach, il faut étendre le corps Φ par adjonction d'un élément nouveau. Voici comment une telle adjonction peut être effectuée.

11. Soit, d'une manière générale, (Ψ) un corps linéairement ordonné. Par une *lacune dans* (Ψ) nous allons entendre une section (A, B) de Dedekind, telle que $A \cup B = \Psi$, $A \cap B = 0$ et qu'aucun des bouts $\mathcal{BD}(A)$, $\mathcal{BG}(B)$ ne se réduit à un point. Elle s'appellera *algébrique* lorsqu'il existe un polynome $P(x) = a_0 x^n + \ldots + a_n$ où $n \geqq 1$, $a_0 \neq 0$, $a_i \in \Psi$, et des quantités $\xi < \mathcal{BD}(A)$, $\eta > \mathcal{BG}(B)$ telles que l'ensemble $P(\langle \xi, \eta \rangle \cap B)$ est composé de quantités positives de Ψ et $P(\langle \xi, \eta \rangle \cap A)$ de quantités négatives. Si $P_0(x)$ est un tel polynome du degré minimum et, si J est l'idéal principal de l'anneau $(\mathbf{P})$ des polynomes, déterminé par $P_0(x)$, alors le corps-quotient $(\mathbf{P}/J)$ représente, par isomorphisme, une extension linéaire du corps (Ψ) dans laquelle le polynome x, pris modulo J, « remplit » la lacune considérée.

([5]) Posé par : A. A. Sardinas et G. W. Patterson, *Res. Div. Reports*, 1950, p. 50-27. University of Pennsylvania.

([1]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1439, 1544, 1695.

Une lacune (A, B) s'appelle *transcendante* lorsqu'elle n'est pas algébrique. Dans ce cas l'extension linéairement ordonnée de (Ψ), par isomorphisme, est fournie par le corps des quotients des polynomes de $(\mathbf{P})$, le quotient $x : 1$ « remplissant » la lacune.

Ce que nous venons de dire se prouve à l'aide de la théorie connue des corps réellement fermés de E. Artin et O. Schreier.

12. Remarquons — ce qui est d'importance — que l'adjonction à un corps abstrait ne peut se faire que par isomorphisme et que les quantités du corps plus ample ont le type logique différent de celui des quantités du corps donné. Or, comme le procédé de Banach peut exiger un cortège transfini d'extensions successives et, comme finalement, on doit trouver un corps qui contient, par isomorphisme, toutes ces extensions, le raisonnement qui va suivre, semble être indispensable pour éviter l'antinomie de B. Russell à laquelle conduit inévitablement la considération des ensembles dont les éléments ont des types logiques différents.

13. Remarquons que, si le type des quantités de Ψ est τ, le type $\mathfrak{T}_A(\tau)$ de celles du corps amplifié par l'adjonction algébrique est bien déterminé. En effet, $\mathfrak{T}_A(\tau)$ est le type des classes de polynomes dans (Ψ). Le polynome pouvant être conçu comme une fonction définie dans l'ensemble $n = 0, 1, 2, \ldots$ dont les valeurs $\in \Psi$ sont $= 0$ sauf, peut-être, pour un nombre fini des n, $\mathfrak{T}_A(\tau)$ est le type d'une classe de correspondances entre des entiers et des éléments du type τ. Le type $\mathfrak{T}_T(\tau)$ des quantités du corps, amplifié par une adjonction transcendante, est celui de classes de couples ordonnés de correspondances. Comme il peut se faire que, dans un pas du procédé de Banach, aucune extension n'est nécessaire, les quantités du corps étendu (vraiment ou apparemment) peuvent être d'un des trois types suivants : $\mathfrak{T}' = \mathfrak{T}_A(\tau)$, $\mathfrak{T}'' = \mathfrak{T}_T(\tau)$, $\mathfrak{T}''' = \tau$. Pour avoir le même type dans tous les cas, il est convenable de changer, par isomorphisme, les corps étendus de manière que leurs éléments a', a'', a''', de types $\mathfrak{T}'$, $\mathfrak{T}''$, $\mathfrak{T}'''$, se transforment aux suites ordonnées de trois éléments $((a'), 0'', 0''')$, $(0', (a''), 0''')$, $(0', 0'', (a'''))$ où $(a^{(i)})$ est l'ensemble composé du seul $a^{(i)}$, et où $0^{(i)}$ désigne l'ensemble vide d'éléments du type $\mathfrak{T}^{(i)}$. On obtient ainsi les quantités du même type $\mathfrak{T}(\tau) = ((\mathfrak{T}'), (\mathfrak{T}''), (\mathfrak{T}'''))$ bien déterminé par τ quel que soit le caractère de l'adjonction à faire.

14. Cela étant posé, soit $Q_1, Q_2, \ldots, Q_\alpha, \ldots$ une suite bien ordonnée d'éléments différents quelconques et de puissance plus grande que $\max(\operatorname{card}\Phi, \operatorname{card} B')$ et, soit $s_1, s_2, \ldots, s_\beta, \ldots$ l'ensemble B' bien ordonné. Soit Φ^0 le plus petit idéal (segment) de $\{Q_\alpha\}$ de puissance $\operatorname{card}\Phi$. Choisissons une correspondance biunivoque entre Φ et Φ^0. Elle organise Φ^0 en un corps linéairement ordonné (Φ^0). Désignons par σ le type des Q_α. Considérons des chaînes (C) dont les éléments ont le type σ et les chaînes (C^0) dont les éléments ont le type $\mathfrak{T}(\sigma)$ défini plus haut. Soit $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \ldots, \mathfrak{M}_j, \ldots$ une suite bien

ordonnée de toutes les correspondances d'isomorphie entre des chaînes (C^{ω}) et des chaînes (C).

15. En se servant de trois suites bien ordonnées ci-dessus, on peut bien déterminer, dans $\{Q_\alpha\}$, les images isomorphes des corps, étendus par les adjonctions, de manière que si l'on applique le procédé de Banach transfiniment, on obtient les corps bien définis dont les quantités appartiennent toujours à l'ensemble $\{Q_\alpha\}$. Comme tous ces corps sont du même type logique, on en peut former la réunion et, par conséquent, obtenir la prolongation désirée de la mesure. Remarquons que cette méthode donne des renseignements assez précis sur la puissance du corps qui fournit l'extension de la mesure donnée sur (B).

Remarquons enfin, que la démonstration de l'existence d'une mesure effective sur une tribu générale exige la considération des sections (A, B) de Dedekind où A admet un maximum ou bien B un minimum (sections non-archimédiennes).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un théorème de M. J. Malmquist.* Note de M. Hans-P. Künzi, présentée par M. Paul Montel.

Dans son nouveau livre sur les équations différentielles ordinaires, M. L. Bieberbach suggère de chercher pour le théorème de Malmquist, également dans le cas de solutions algébroïdes, une démonstration de pure théorie des fonctions, ce que M. Yosida a fait pour le cas de solutions univoques. Nous indiquons ici une telle démonstration.

En 1913, M. J. Malmquist (1) démontrait les deux théorèmes suivants, qui sont très importants pour des recherches récentes de M. H. Wittich (2) sur des équations différentielles.

Théorème 1. — *Soit $f(w, z) = R(w, z)$ une fonction rationnelle de w et z; si l'équation $dw/dz = f(w, z)$ n'est pas une équation de Riccati, toute intégrale uniforme est une fonction rationnelle.*

Théorème 2. — *Si l'équation $dw/dz = f(w, z) = R(w, z)$ ne se transforme pas en une équation de Riccati $dv/dz = A_0(z)v^2 + A_1(z)v + A_2(z)$ à coefficients rationnels par une transformation de la forme*

$$v = \frac{w^n + a_1(z)w^{n-1} + \ldots + a_n(z)}{w^{n-1} + b_1(z)w^{n-2} + \ldots + b_{n-1}(z)},$$

les coefficients a_1, b_1, ... étant des fonctions rationnelles de z, toute intégrale à un nombre fini de déterminations est nécessairement une fonction algébrique.

Malmquist prouvait ces deux théorèmes fondamentaux à l'aide de méthodes

(1) *Acta Math.*, 36, 1913.
(2) *Math. Ann.*, 127, 1954, p. 433-440.

indirectes, en employant des théorèmes d'existence de M. Boutroux et de M. Painlevé.

Enfin, en 1932, M. K. Yosida ([3]) parvenait à prouver le premier théorème par des méthodes de pure théorie des fonctions analytiques, en appliquant pour la première fois la théorie de la distribution des valeurs de M. R. Nevanlinna à l'étude d'équations différentielles. Pour le second théorème, il manquait jusqu'à présent une démonstration correspondante.

Nous voulons montrer dans cette Note que ce second théorème admet, également, grâce aux méthodes de M. R. Nevanlinna, une démonstration bien plus simple que celle de M. Malmquist. Pour cela, outre la théorie des fonctions algébroïdes de M. Selberg ([4]), nous utiliserons des résultats de M. G. Valiron ([5]) et de M. A. Bloch ([6]).

Nous allons démontrer le second théorème de M. Malmquist sous une forme un peu modifiée, car nous ne nous intéressons pas à la formule faisant passer de l'équation générale à celle de Riccati, mais seulement au résultat principal suivant :

Théorème. — *Dans l'équation différentielle $dw/dz = f(w, z)$, soit $f(w, z)$ une fonction rationnelle de w et de z; alors, ou bien les solutions à un nombre fini de déterminations sont des fonctions algébriques, ou bien (cas de solutions algébroïdes) l'équation différentielle donnée se réduit à une équation de Riccati.*

Démonstration. — On a

$$\frac{dw}{dz} = \mathrm{R}(w, z). \tag{1}$$

Nous supposons que l'équation différentielle possède une solution algébroïde et désignons par p, resp. q le degré de w au numérateur, respectivement au dénominateur de R. Par une transformation linéaire de la forme $\omega = 1/(w - a)$ (*cf.* Malmquist, *loc. cit.*, p. 305), où a est une constante déterminée, l'équation (1) devient

$$\frac{d\omega}{dz} = \mathfrak{R}(\omega, z). \tag{2}$$

Le degré de ω au numérateur, resp. au dénominateur de ω, est

$$p \quad \text{resp.}\ p - 2 \qquad \text{si} \quad p - 2 \geqq q$$

et

$$q + 2 \ \text{resp.} \quad q \qquad \text{si} \quad q \geqq p - 2.$$

Nous désignons par $\mathrm{T}(r, f)$ la caractéristique de M. Nevanlinna. (2) donne

$$\mathrm{T}(r, \omega') = \mathrm{T}(r, \mathfrak{R}(\omega, z)). \tag{3}$$

([3]) *Japanese Journal of Math.*, 9, 1932, p. 253-256.

([4]) *Avhandlinger Norske Videnskaps-Akad.*, Oslo, 1934, p. 12.

([5]) *Bull. Soc. Math. France*, 59, 1931, p. 34.

([6]) *Mémor. Sc. math.*, 20, 1926, p. 30.

D'après Valiron ([5]), nous avons, pour une fonction algébroïde ω, la relation

$$T(r, \mathfrak{R}(\omega, z)) = \lambda T(r, \omega) + O(\log r).$$

où λ est l'ordre de $\mathfrak{R}$ en ω. Donc

$$T(r, \omega') = \lambda T(r, \omega) + O(\log r).$$

En vertu d'un résultat de Bloch ([6]), nous avons pour tout $\varepsilon > 0$,

$$T(r, \omega') < 2(1+\varepsilon) T(r, \omega)$$

pour r suffisamment grand, sauf pour une suite d'intervalles sur lesquels la variation totale de $\log r$ est finie.

(Bloch démontrait ce théorème pour des fonctions analytiques univoques, mais la transposition aux fonctions algébroïdes est bien visible.)

Nous avons donc

$$2(1+\varepsilon) T(r, \omega) > \lambda T(r, \omega) + O(\log r),$$

soit, après division par $T(r, \omega)$,

$$2(1+\varepsilon) > \lambda + = \frac{O(\log r)}{T(r, \omega)}. \tag{4}$$

D'après Selberg ([4]), le second terme à droite s'annule nécessairement pour une fonction algébroïde lorsque $r \to \infty$, d'où

$$2 \geqq \lambda.$$

Introduisons maintenant pour λ les ordres possibles de $\mathfrak{R}$, cela donne

$$2 \geqq p \geqq q + 2 \quad \text{ou bien} \quad 2 \geqq q + 2 \geqq p.$$

Dans les deux cas, nous pouvons donc conclure

$$p \leqq 2 \quad \text{et} \quad q = 0.$$

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Développements asymptotiques des fonctions associées de Legendre,* $P_n^m(\mu)$ et $Q_n^m(\mu)$, *pour* $|n| \to \infty$ $|\mu \pm 1| \to 0$. Note de M. **Louis Robin**, présentée par M. Jean Leray.

On donne, pour $|n| \to \infty$, les développements asymptotiques de
1° $Q_n^m(\mu)$; avec $|\mu - 1| \to 0$
2° $P_n^m(\mu)$ et $Q_n^m(\mu)$, avec $|\mu + 1| \to 0$.

Les développements asymptotiques classiques de $P_n^m(\mu)$ et de $Q_n^m(\mu)$, pour $|n| \to \infty$, cessent d'être utilisables, lorsqu'une des deux quantités $|n(\mu \pm 1)|$ n'est plus grande devant l'unité.

1° Pour $P_n^{-m}(\cos\theta)$, $|n| \to \infty$, $\theta \to 0$, $x = (2n+1)\sin\theta/2$ fini, non nul, m

quelconque, Macdonald ([1]) a donné un développement asymptotique dont les termes successifs sont des formes linéaires des fonctions de Bessel, $J_m(x)$, $J_{m+1}(x), \ldots$

Ce développement s'étend aux valeurs de μ non comprises entre 0 et 1. Le fonctions J sont alors remplacées par les fonctions modifiées I.

Soit maintenant la fonction $Q_n^m(\mu)$, avec $|n| \to \infty$, $\mu \to 1$, μ non compris entre 0 et 1. Nous avons :

$$Q_n^m(\mu) = \frac{\pi}{2}\frac{e^{im\pi}}{\sin m\pi}\left[P_n^m(\mu) - \frac{(n+m)!}{(n-m)!}P_n^{-m}(\mu)\right]$$

Nous posons : $x = (2n+1)[(\mu-1)/2]^{\frac{1}{2}}$.

Remplaçons P_n^m et P_n^{-m} par leurs expressions asymptotiques précédentes. De même, pour $(n+m)!/(n-m)!$.

Compte tenu des relations existant entre fonctions de Bessel modifiées, telles que

$$I_{3-m}(x) = I_{m-3}(x) - \frac{2}{\pi}\sin m\pi\, K_{m-3}(x),$$

il vient finalement

$$(1)\quad Q_n^m(\mu) = \frac{(xe^{i\pi})^m}{[2(\mu-1)]^{\frac{m}{2}}}\left\{K_m(x) + \frac{\mu-1}{2}\left[\frac{x}{6}K_{m-3}(x) - K_{m-2}(x) + \frac{1}{2x}K_{m-1}(x) + \frac{m}{2}K_m(x)\right] + O[(\mu-1)^2]\right\},$$

formule valable quel que soit m, et pour $-\pi < \arg n < +\pi$.

On déduit facilement de (1)

$$(2)\quad Q_n^{-m}(\cos\theta) = -\frac{\pi}{2}\left(\frac{2\sin\frac{\theta}{2}}{x}\right)^m\left\{Y_m(x) + \sin^2\frac{\theta}{2}\left[\frac{x}{6}Y_{m+3}(x) - Y_{m+2}(x) + \frac{1}{2x}Y_{m+1}(x) + \frac{m}{2}Y_m(x)\right] + O\left(\sin^4\frac{\theta}{2}\right)\right\},$$

avec $x = (2n+1)\sin(\theta/2)$, les Y étant les fonctions de seconde espèce classiques.

2° Soit maintenant $\theta \to \pi$.

Pour $P_n^m(\cos\theta)$, nous utilisons la relation

$$P_n^m(\cos\theta) = \cos(n+m)\pi P_n^m(-\cos\theta) - \frac{2}{\pi}\sin(n+m)\pi Q_n^m(-\cos\theta).$$

En posant :

$$x = (2n+1)\cos\frac{\theta}{2},$$

([1]) *Proceed. London Math. Soc.*, sér. 2, **13**, 1914, p. 220-221.

nous obtenons :

$$(3)\quad \mathrm{P}_n^m(\cos\theta) = \left(\frac{x}{2\cos\frac{\theta}{2}}\right)^m \times \Big\{ \cos n\pi\, \mathrm{J}_m(x) + \sin n\pi\, \mathrm{Y}_m(x) - \cos^2\frac{\theta}{2}\Big\{\frac{x}{6}[\cos n\pi\, \mathrm{J}_{m-3}(x) + \sin n\pi\, \mathrm{Y}_{m-3}(x)] + \cos n\pi\, \mathrm{J}_{m-2}(x) + \sin n\pi\, \mathrm{Y}_{m-2}(x) + \frac{1}{2x}[\cos n\pi\, \mathrm{J}_{m-1}(x) + \sin n\pi\, \mathrm{Y}_{m-1}(x)] + \frac{m}{2}[\cos n\pi\, \mathrm{J}_m(x) + \sin n\pi\, \mathrm{Y}_m(x)]\Big\}\, \mathrm{O}\left(\cos^4\frac{\theta}{2}\right)\Big\}.$$

Pour $\mathrm{Q}_n^m(\cos\theta)$, nous appliquons la relation,

$$\mathrm{Q}_n^m(\cos\theta) = -\cos(n+m)\pi\,\mathrm{Q}_n^m(-\cos\theta) - \frac{\pi}{2}\sin(n+m)\pi\,\mathrm{P}_n^m(-\cos\theta).$$

Il vient

$$(4)\quad \mathrm{Q}_n^m(\cos\theta) = \frac{\pi}{2}\left(\frac{x}{2\cos\frac{\theta}{2}}\right)^m \Big\{\cos n\pi\,\mathrm{Y}_m(x) - \sin n\pi\,\mathrm{J}_m(x) - \cos^2\frac{\theta}{2}\Big\{\frac{x}{6}[\cos n\pi\,\mathrm{Y}_{m-3}(x) - \sin n\pi\,\mathrm{J}_{m-3}(x)] + \cos n\pi\,\mathrm{Y}_{m-2}(x) - \sin n\pi\,\mathrm{J}_{m-2}(x) + \frac{1}{2x}[\cos n\pi\,\mathrm{Y}_{m-1}(x) - \sin n\pi\,\mathrm{J}_{m-1}(x)] + \frac{m}{2}[\cos n\pi\,\mathrm{Y}_n(x) - \sin n\pi\,\mathrm{J}_m(x)]\Big\} + \mathrm{O}\left(\cos^4\frac{\theta}{2}\right)\Big\}$$

(3) et (4) sont également valables quel que soit m, et pour $-\pi < \arg n < +\pi$. Ces deux formules se simplifient beaucoup, lorsque n est entier.

Des relations (1), (2), (3) et (4), on déduit facilement des formules exprimant les fonctions de Bessel, K_m, Y_m et J_m, sous forme de limites de combinaisons linéaires simples de fonctions de Legendre, P_n^m et Q_n^m, dont le degré n augmente indéfiniment.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Résolution numérique de certains systèmes d'équations linéaires vectorielles.* Note (*) de M. **Jacques Duleau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Méthodes vectorielles adaptées à la résolution numérique des systèmes d'équations linéaires dont un grand nombre de coefficients sont nuls. Elles prennent leurs sources dans les calculs de la Résistance des matériaux [1] mais peuvent servir à la résolution d'autres problèmes.

(*) Séance du 6 février 1956.

[1] Développés dans notre thèse d'Ingénieur-Docteur portant sur le calcul des systèmes de poutres hyperstatiques.

1. *Forme des équations.* — Le système étudié se schématise sous la forme d'un réseau. Les formules de Bresse permettent le calcul des matrices principales qui traduisent l'action directe de la force en chaque nœud, des matrices d'influence qui traduisent l'influence réciproque des forces aux nœuds d'une même barre; également celui des contraintes d'encastrement qui dépendent des forces extérieures et règnent aux extrémités (supposées fixes et encastrées) de chaque barre prise isolément. Le problème se ramène à la résolution d'un système d'équations linéaires dont les coefficients sont représentés par les matrices principales et d'influence, les seconds membres par les contraintes d'encastrement et les inconnues par les déplacements des nœuds.

Notations. — Les lettres latines majuscules désignent des matrices, les lettres latines minuscules des vecteurs et les lettres grecques minuscules des scalaires.
(i), nœud i symbolique pouvant lui-même comprendre plusieurs nœuds;
$(i)(j)$, barre symbolisant l'influence réciproque des forces aux nœuds (i), (j);
s_{ij}, contrainte régnant à l'extrémité (i) de la barre $(i)(j)$;
$\bar{s}_{i,j}$, contrainte d'encastrement;
s_i, Σs_{ij} au nœud (i);
B_{ij}, matrice principale au nœud (i) de la barre $(i)(j)$;
A_{ij}, matrice d'influence du nœud (j) sur le nœud (i);
A_i, ΣB_{ij};
x_i, déplacement du nœud (i).

Par suite

$$s_{ij} = \bar{s}_{ij} + B_{ij} x_i + A_{ij} x_j.$$

Dans le cas d'une poutre matérielle $(i)(j)$ de section constante, dont les nœuds sont fixes, s représente un moment, x le pivotement en un nœud, B_{ij} la raideur de la poutre multipliée par 4 et A_{ij} la raideur multipliée par 2.

Les équations d'équilibre liant les déplacements aux contraintes d'encastrement parfait s'obtiennent en écrivant l'équilibre des forces en chaque nœud

$$(1) \qquad \bar{s}_i + A_i x_i + \Sigma A_{ij} x_j = s_i = 0.$$

La matrice de l'ensemble des équations (1) est désignée par D et l'ordre par ν.

2. Cheminement. — *a. Notations et définitions.* — Le calcul des inconnues x est remplacé par celui de deux nouvelles variables, les focales f et les répartiteurs R après un changement :

$$(2) \qquad A_{nj} x_j = f_{n,j} + R_{n,j} A_{j,n} x_n.$$

L'ensemble f, R forme la matrice rectangulaire C. Le cheminement (*fig.* 1) est le processus qui permet, connaissant les matrices $C_{n,j}$ (représentées par des cercles) relatives à toutes les barres, sauf une $(n)(n+1)$, se croisant en un nœud (n), de calculer la matrice $C_{n+1,n}$. Il est dit réticulaire si le système des barres forme un réseau, linéaire s'il forme une ligne, d'ordre n si toutes les inconnues x sont des vecteurs de même ordre n.

b. Exposé de la méthode. — L'équation (1) s'écrit encore (*fig.* 1).

(1) $$\sum_{i=j,j',j'',j'''} A_{n,i}x_i + A_n x_n + A_{n,n+1}x_{n+1} = -\bar{s}_n.$$

D'après (2) :

$$A_{n+1,n}x_n = f_{n+1,n} + R_{n+1,n}A_{n,n+1}x_{n+1}.$$

Par les changements de variables (2) l'équation (1) devient

(3) $$\Sigma f_{n,i} - (R_{n+1,n})^{-1}f_{n+1,n} + [A_n + \Sigma R_{n,i}A_{i,n} - A_{n+1,n}(R_{n+1,n})^{-1}]x_n + \bar{s}_n = 0.$$

L'équation (3) en x_n est identiquement vérifiée par les relations

(4) $$R_{n+1,n} = -[A_n + \Sigma R_{n,i}A_{i,n}]^{-1}A_{n+1,n},$$

(5) $$f_{n+1,n} = R_{n+1,n}[\Sigma f_{n,i} + \bar{s}_n].$$

Les répartiteurs ne dépendent que des coefficients de structure des barres d'après l'équation (4); ils sont donc indépendants des forces extérieures. Dans les équations (4) et (5) les sommes forment des termes complémentaires qui pris égaux à zéro permettent le calcul approché d'un certain nombre de matrices C convenablement choisies et le départ du cheminement. Celui-ci s'effectue le long du réseau selon une suite de parcours directs et rétrogrades dont le nombre est fonction de la précision cherchée. Les formules (2) donnent ensuite les inconnues x. Cette méthode se généralise au cas d'une matrice C de la forme $C = |fRR'\ldots|$.

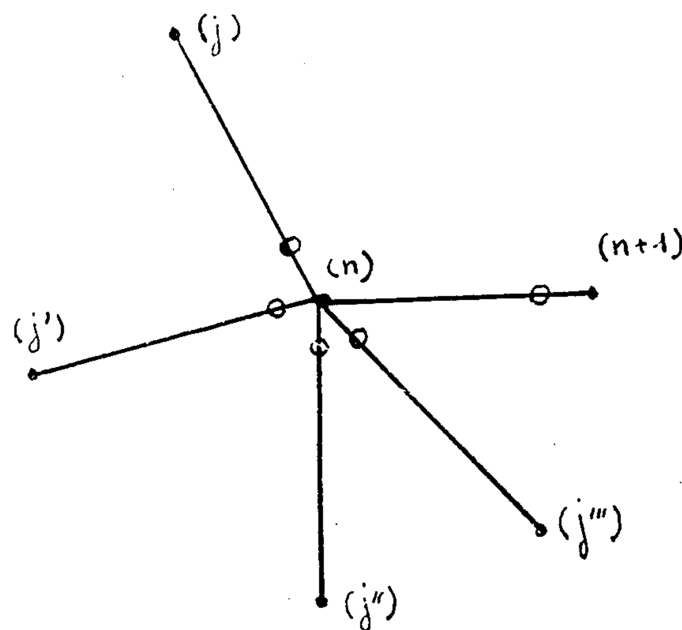


Fig. 1.

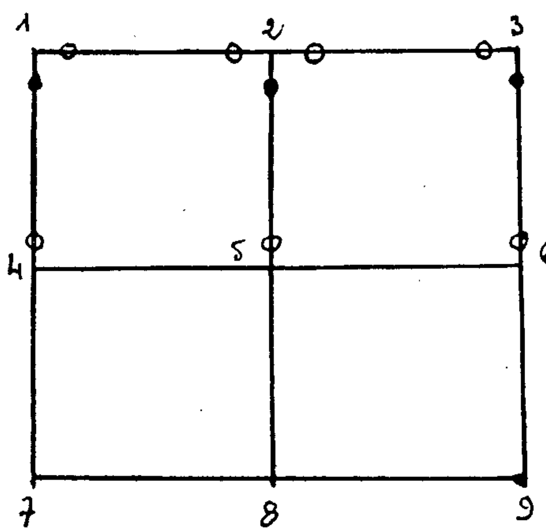


Fig. 2.

c. Application au cas d'un réseau plan rectangulaire. — Les matrices C relatives aux extrémités supérieures des poteaux de jonction sont supposées déjà déterminées (cercles noirs sur la figure 2).

1° On calcule les matrices C de la travée supérieure par un cheminement de gauche à droite ($C_{1,4}$ donne $C_{2,1'}$, $C_{2,4}$ et $C_{2,5}$ donnent $C_{3,2}$) suivi d'un cheminement analogue de droite à gauche.

2° On calcule les matrices C relatives aux extrémités inférieures des poteaux

supérieurs ($C_{1,2}$ donne $C_{4,1}$, $C_{2,1}$ et $C_{2,3}$ donnent $C_{5,2}$, $C_{3,2}$ donne $C_{6,3}$). On itère les opérations 1 et 2 pour chaque travée suivante par un demi cycle de haut en bas, qui est lui-même suivi d'un demi cycle de bas en haut, etc. Les déformations sont déduites de la formule (2) par une progression inverse de celle du dernier demi cycle, effectuée le long de chaque colonne, les matrices $C_{n,j}$ correspondantes ayant été calculées avec la meilleure précision.

Si les nœuds sont alignés suivant une droite horizontale, un cheminement de gauche à droite donne les matrices C et une progression (2) de droite à gauche les inconnues de façon exacte.

3. Méthode de relaxation. — Les notations sont celles adoptées par M. Stiefel dans l'exposé de sa méthode (1) (qui s'applique seulement au cas des matrices D symétriques). Si D′ est la matière transposée de la matrice D du système, même non symétrique, la solution exacte v est calculée en ν cycles par les formules

$$\varepsilon_{i-1} = \frac{r_i s_i}{r_{i-1} s_{i-1}}, \qquad p_i = -r_i + \varepsilon_{i-1} p_{i-1}, \qquad q_i = -s_i + \varepsilon_{i-1} q_{i-1},$$

$$\lambda_i = \frac{r_i s_i}{q_i \mathrm{D} p_i}, \qquad r_{i+1} = r_i + \lambda_i \mathrm{D} p_i, \qquad s_{i+1} = s_i + \lambda_i \mathrm{D}' q_i,$$

$$v_{i+1} = v_i + \lambda_i p_i.$$

Elle s'obtient en écrivant que $r_i s_j = 0$ pour $i \neq j$.

Une méthode moins convergente correspond au cas où $\varepsilon = 0$.

Une autre méthode au cas où $(r_{i+1})^2$ est minimum en fonction de λ_i:

$$r_{i+1} = r_i - \lambda_i \mathrm{D} r_i, \qquad \text{avec} \quad \lambda_i = \frac{r_i \mathrm{D} r_i}{(\mathrm{D} r_i)^2}$$

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Abaissement de la limite apparente d'élasticité des aciers par fluage après une amorce d'écrouissage (à la température ordinaire). Effet sur la relaxation.* Note (*) de MM. **Ferdinand Campus** et **Kazimierz Gamski**, présentée par M. Albert Caquot.

Les investigations expérimentales sur le phénomène signalé dans une Note précédente (1), ont été poursuivies sur quelques échantillons d'acier choisis de manière à couvrir un domaine assez étendu de paliers d'étirage. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-après.

---

(1) *Z. Angew. Math. Phys.*, 3, 1952.

(*) Séance du 6 février 1956.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1552.

Acier.	A	B.	S.	P.		Bb.
Diamètre (mm)	15	25	12	10		10
Limite de rupture (kg/mm²)	88,3	70,44	64,1	35,8		40,2
Limite de proportionnalité à 0,001 % (kg/mm²)	36	30,8	20	12,1		12
Limite apparente d'élasticité (kg/mm²)	61,7	45,1	48,5	25,2		29,3
Longueur du palier d'étirage (%)	1	1	2,8	4,2		3,8
Tension de fluage (kg/mm²)	53	42,3	44,6	24,2	13,1	26,35
Déformation préalable sous une tension atteignant la limite apparente d'élasticité (%)	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4	0,2
Durée de fluage (h)	800	800	180	450	466	250
Déformation de fluage (10^{-5})	940	610	440	1535	1	200

L'intensité du phénomène est donc variable. Son apparence est d'ailleurs discontinue. Par exemple, le barreau P, soumis à la tension de 24,2 kg/mm², a flué de 679.10^{-5} entre 2 et 7 h, est resté quasi-stationnaire de 7 à 72 h, puis a flué de 740.10^{-5} de 72 à 190 h. Cependant, dans toutes les expériences, un léger allongement permanent à la limite apparente d'élasticité donne lieu ensuite à un fluage anormalement élevé sous une tension inférieure à la limite apparente d'élasticité, la déformation permanente totale représentant une fraction notable du palier d'étirage. Le fluage du barreau P sous la tension de 13,1 kg/mm² fait exception, cette tension étant trop basse par rapport à la limite apparente d'élasticité et trop voisine de la limite de proportionnalité. Le phénomène semble donc bien établi et mérite une étude statistique.

Afin d'avoir un aperçu général de l'effet du phénomène sur la relaxation, les expériences suivantes ont été réalisées. Des barreaux de divers aciers ont été disposés dans les machines de fluage et tendues à la limite apparente d'élasticité jusqu'à atteindre une certaine déformation permanente. Les machines ont alors été bloquées, de manière à maintenir une longueur invariable et la tension a été mesurée à diverses époques. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Acier	A.	B.	S.	P.		Bb.
Limite apparente d'élasticité (kg/mm²)	61,7	45,1	48,5	25,2		29,3
Déformation permanente à la limite apparente d'élasticité avant relaxation (%)	0,4	0,4	0,4	0,4	3,6	0,1
Tension relevée (kg/mm²) après 6 mn	53,65	38,61	45,71	21,12	21,87	26,15
Tension relevée (kg/mm²)	52	38,03	44,44	20,36	20,61	25,83
après (h)	90	142	193	550	576	200

Il se produit donc pendant les premières minutes une relaxation très importante, de 10 à 15 % de la valeur de la limite apparente d'élasticité, suivie d'une relaxation lente beaucoup plus faible. La relaxation est généralement plus rapide que le fluage ; le phénomène est particulièrement accusé dans les expé-

riences précitées. La tension finale est nettement supérieure à la limite de proportionnalité. On peut supposer qu'elle établit l'ordre de grandeur de la tension la plus basse sous laquelle se produit le phénomène de fluage anormal, c'est-à-dire l'ordre de grandeur de l'abaissement différé de la limite apparente d'élasticité. Ceci explique le fluage quasi nul du barreau P soumis à une tension de 13,1 kg/mm².

Ces résultats paraissent dignes de retenir l'attention et ouvrent un champ d'investigation assez considérable. Comme ils concernent uniquement la traction simple homogène, leur incidence sur les phénomènes d'adaptation plastique pour des sollicitations plus complexes ne peut être définie sans étude particulière.

RELATIVITÉ. — *Projections des géodésiques de longueur nulle et rayons électromagnétiques dans un milieu en mouvement permanent.* Note de M. **Pham Mau Quan**, présentée par M. Georges Darmois.

La méthode de descente de A. Lichnérowicz [1] s'applique encore, par un passage à la limite, au cas des géodésiques de longueur nulle. Application à l'étude des rayons électromagnétiques (resp. lumineux) dans un milieu en mouvement permanent. Théorème généralisant le principe de Fermat. Nouvelle démonstration de la loi relativiste de la composition des vitesses.

1. Dans un milieu homogène isotrope d'indice n, les rayons électromagnétiques peuvent être considérés comme géodésiques de longueur nulle $\check{L}_0$ dans l'espace riemannien $\bar{V}_4$ muni de la métrique [2]

$$(1.1)\quad d\bar{s}^2 = \gamma_{\alpha\beta}\,dx^\alpha dx^\beta = \left(g_{\alpha\beta} - \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) u_\alpha u_\beta\right) dx^\alpha dx^\beta \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3),$$

où $g_{\alpha\beta}$ est le tenseur métrique fondamental sur l'espace-temps V_4 et $\vec{u}(u_\alpha)$ le vecteur vitesse unitaire d'univers attaché à chaque point du milieu.

On se propose d'étudier les rayons électromagnétiques (resp. lumineux) dans l'espace. On fera à cet effet, l'hypothèse suivante : *Le mouvement du milieu considéré est permanent* [3], c'est-à-dire :

a. l'espace-temps riemannien V_4 *est stationnaire;*

b. le groupe d'isométries de V_4 *laisse invariants* $\vec{u}$ et n.

Il en résulte que $\bar{V}_4$ est également stationnaire.

Dans la suite, on supposera choisi un système de coordonnées locales

---

[1] *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, livre II, chap. I.

[2] Pham mau Quan, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 465. On a posé $n = \sqrt{\lambda\mu}$ (≥ 1).

[3] A. Lichnerowicz, *Ibid.*, livre I, chap. IV et VII.

adapté (x^0, x^i), x^0 variable temporelle $(i, j, \ldots$ tout indice latin $= 1, 2, 3)$. Alors $\partial_0 g_{\alpha\beta} = \partial_0 u_\alpha = \partial_0 n = 0$; $g_{00} > 0$ et $\gamma_{00} = g_{00} - (1-(1/n^2))\,(u_0)^2 > 0$. Par définition, l'espace V_3 sera muni de la métrique définie négative :

$$d\sigma^2 = \left(g_{ij} - \frac{g_{0i}g_{0j}}{g_{00}}\right) dx^i dx^j.$$

Les rayons électromagnétiques (resp. lumineux) dans l'espace sont les projections des $\overline{L}_0$ sur V_3.

2. Considérons les géodésiques de longueur nulle $\overline{L}_0$ de $\overline{V}_4$ comme limites vers lesquelles tendent des géodésiques $\overline{L}$ orientées $d\bar{s}^2 > 0$. Introduisant une représentation paramétrique $x(u)$ de $\overline{L}$ (u paramètre arbitraire), nous définissons $\overline{L}$ comme courbes extrémales de

$$(2.1) \qquad \bar{s} = \int_{x_0}^{x_1} \mathcal{L}\, du, \qquad \text{où} \quad \mathcal{L} = \sqrt{\gamma_{\alpha\beta}\dot{x}^\alpha \dot{x}^\beta} \qquad \left(\dot{x}^\alpha = \frac{dx^\alpha}{du}\right).$$

Le système différentiel aux extrémales de (2.1)

$$(2.2) \qquad \frac{d}{du}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}^\alpha} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x^\alpha} = 0$$

admet l'invariant intégral relatif

$$(2.3) \qquad \omega = \partial_{\dot{\alpha}} \mathcal{L}\, dx^\alpha = \partial_{\dot{k}} \mathcal{L}\, dx^k + \partial_{\dot{0}} \mathcal{L}\, dx^0 \qquad \left(\partial_{\dot{\alpha}} = \frac{\partial}{\partial \dot{x}^\alpha}\right).$$

Comme $\partial_0 \mathcal{L} = 0$, la quatrième équation de (2.2) fournit l'intégrale première

$$(2.4) \qquad \partial_{\dot{0}} \mathcal{L} = h \qquad (h = \text{const.}).$$

Pour une famille (E_h) des extrémales de (2.1), $\partial_{\dot{0}} \mathcal{L}\, dx^0 = h\, dx^0$ définit un invariant intégral relatif. La famille (E_h) admet donc l'invariant intégral relatif $\partial_{\dot{k}} \mathcal{L}\, dx^k$. $\mathcal{L}$ étant positivement homogène de degré 1, $\dot{x}^k \partial_{\dot{k}} \mathcal{L} + \dot{x}^0 \partial_{\dot{0}} \mathcal{L} = \mathcal{L}$. Pour toute solution (2.4) :

$$(2.5) \qquad \dot{x}^0 = \varphi(x^k, \dot{x}^l, h),$$

la quantité $\dot{x}^k \partial_{\dot{k}} \mathcal{L}$ s'exprime par la fonction

$$(2.6) \qquad L(x^k, \dot{x}^l, h) = \mathcal{L}[x^k, \dot{x}^l, \varphi(x^k, \dot{x}^l, h)] - h\varphi(x^k, \dot{x}^l, h).$$

et l'on a $\partial_{\dot{k}} L = \partial_{\dot{k}} \mathcal{L}$. On en déduit que les projections de (E_h) sont définies par un système différentiel qui admet l'invariant intégral relatif $\varpi = \dot{x}^k \partial_{\dot{k}} L$, c'est-à-dire sont extrémales correspondant à la fonction $L(x^k, \dot{x}^l, h)$, soit, par un calcul,

$$\int_{z_0}^{z_1} L(x^k, \dot{x}^l, h) = \int_{z_0}^{z_1} \left(-\sqrt{\frac{h^2}{\gamma_{00}} - 1}\, \sqrt{-\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i \dot{x}^j} + h\frac{\gamma_{0i}\dot{x}^i}{\gamma_{00}} \right) du,$$

où $\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j = [\gamma_{ij} - (\gamma_{0i}\gamma_{0j}/\gamma_{00})]\dot{x}^i\dot{x}^j$ est définie négative. Ces extrémales

coïncident avec celles de

(2.7) $$\int_{z_0}^{z_1}\left(\frac{1}{h}\sqrt{\frac{h^2}{\gamma_{00}}-1}\sqrt{-\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}-\frac{\gamma_{0i}\dot{x}^i}{\gamma_{00}}\right)du.$$

3. Pour les géodésiques de longueur nulle $\overline{\mathrm{L}}_0$:

(3.1) $$\mathcal{L}=0, \quad \text{d'où} \quad (\gamma_{0\alpha}\dot{x}^\alpha)^2=-\gamma_{00}\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j \quad (>0).$$

Or, $(1/2)\,\partial_h\mathcal{L}^2=h\mathcal{L}=\gamma_{0\alpha}\dot{x}^\alpha$, de sorte que lorsque $\mathcal{L}\to 0$, $h\to\infty$ et a le signe de $\gamma_{0\alpha}\dot{x}^\alpha$. D'après (2.7), les projections de $\overline{\mathrm{L}}_0$ sont extrémales de

$$\int_{z_0}^{z_1}\left[\lim_{h\to\infty}\left(\frac{1}{h}\sqrt{\frac{h^2}{\gamma_{00}}-1}\sqrt{-\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}-\frac{\gamma_{0i}\dot{x}^i}{\gamma_{00}}\right)\right]du.$$

En passant à la limite, on déduit le héorème :

Théorème. — *Si le mouvement du milieu considéré est permanent, l'espace riemannien* $\overline{\mathrm{V}}_4$ *est stationnaire et les rayons électromagnétiques (resp. lumineux) dans l'espace* V_3 *sont des lignes réalisant l'extrémum de l'intégrale*

(3.2) $$\int_{z_0}^{z_1}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\gamma_{00}}}\sqrt{-\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}-\frac{\gamma_{0i}\dot{x}^i}{\gamma_{00}}\right)du$$

pour des variations à extrémités fixes, où ε *est le signe de la quantité* $\gamma_{0\alpha}\dot{x}^\alpha$.

4. De (2.6) on tire

$$\dot{x}^0=\varphi(x^i,\dot{x}^i,h)=-\frac{\partial\mathrm{L}}{\partial h}=h\left(\frac{h^2}{\gamma_{00}}-1\right)^{-\frac{1}{2}}\sqrt{-\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}-\frac{\gamma_{0i}\dot{x}^i}{\gamma_{00}}.$$

D'où, en passant à la limite pour $h\to\infty$,

$$\dot{x}^0=\frac{\varepsilon}{\sqrt{\gamma_{00}}}\sqrt{-\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}-\frac{\gamma_{0i}\dot{x}^i}{\gamma_{00}}$$

(on observera que cette valeur est racine de l'équation $\mathcal{L}=0$). Par intégration, on obtient

(4.1) $$\int_{z_0}^{z_1}dx^0=\int_{z_0}^{z_0}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\gamma_{00}}}\sqrt{-\hat{\gamma}_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}-\frac{\gamma_{0i}\dot{x}^i}{\gamma_{00}}\right)du.$$

Le deuxième membre est l'intégrale (3.2) même. Celle-ci étant stationnaire, il vient $\delta\int_{z_0}^{z_0}dx^0=0$. On démontre ainsi l'*équivalence du principe géodésique et du principe du moindre temps*.

Si l'espace-temps V_4 est statique au sens de Levi Civita, (4.1) se réduit à

$$\int_{z_0}^{z_1}dx^0=\int_{z_0}^{z_1}\frac{n\,d\sigma}{\sqrt{g_{00}}}.$$

Dans l'espace euclidien, $g_{00}=1$, on retrouve l'énoncé exact du *principe de*

Fermat en Optique. Le théorème précédent en constitue donc l'énoncé généralisé en Relativité.

L'interprétation du signe ε est simple. L'équation

$$\mathcal{E}^2\, du^2 \equiv \frac{1}{\gamma_{00}}(\gamma_{0\alpha}\, dx^\alpha)^2 + \hat{\gamma}_{ij}\, dx^i\, dx^j$$

représente un cône réel $\overline{C}_x$ à directions tangentes à $\overline{V}_4$, dont les deux nappes sont symétriques par rapport à l'hyperplan $\overline{\Pi}_x(\gamma_{0\alpha}\, dx^\alpha = 0)$. $M(x^\alpha)$ étant le sommet du cône, deux points M_1 et M'_1 de $\overline{C}_x$ symétriques et voisins de M, ont pour coordonnées $M_1(x^i + dx^i,\, x^0 + dx^0)$ et $M'_1(x^i + dx^i,\, x^0 - d'x^0)$. On doit avoir $\gamma_{0\alpha}\, dx^\alpha = -\gamma_{0\alpha}\, d'x^\alpha$, d'où $d'x^0 = dx^0 + 2\gamma_{00}^{-1}\gamma_{0i}\, dx^i$. Ainsi, sauf dans le cas statique, le temps mis par un rayon pour aller du point d'espace $A(x^i)$ au point d'espace $A'(x^i + dx^i)$ n'est pas le même que le temps mis pour aller de $A'(x^i + dx^i)$ à $A(x^i)$.

5. *Espace-temps de Minkowski.* — Cherchant à mettre le théorème sous la forme $\delta\int_{z_0}^{z_1} d\sigma/w = 0$, nous démontrons que, si par exemple le milieu se meut dans la direction des rayons lumineux, $w = [(c/n) + v]/[1 + (v/cn)]$, v vitesse algébrique du milieu. Interprétant w comme vitesse résultante de la lumière, nous obtenons une nouvelle démonstration de la loi relativiste de la composition des vitesses.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la conception tensorielle de la seconde quantification.* Note de M. **Robert Potier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente (1), nous avons défini une conception covariante relativiste de la seconde quantification basée sur la considération de tenseurs de l'espace de Hilbert (H) des fonctions d'onde non superquantifiées.

Afin de développer cette conception, il convient d'étudier ces tenseurs. Soit $\Psi_{k_1, k_2, \ldots k_n}$ un tel tenseur à n indices covariants [au sens de (H)], symétrique en tous ses indices (cas des bosons) ou antisymétrique en tous ses indices (cas des fermions). Si X_k est un vecteur covariant quelconque de (H), on peut former, à partir du produit général de Ψ et de X, un tenseur symétrique et un seul, si Ψ est symétrique :

$$\Phi_{k_1, k_2, \ldots, k_{n+1}} = b_{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} X_{k_i} \Psi_{k_1, k_2, \ldots, k_{i-1}, k_{i+1}, \ldots, k_{n+1}} \tag{1}$$

un tenseur antisymétrique, et un seul, si Ψ est antisymétrique;

$$\Phi_{k_1, k_1, \ldots, k_{n+1}} = -b'_{n+1} \sum_{1=1}^{n+1} (-1)^i X_{k_i} \Psi_{k_1, k_2, \ldots, k_{i-1}, k_{+1}, \ldots, k_{n+1}}. \tag{2}$$

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 470.

Dans (1) et (2), les b_{n+1} et b'_{n+1} sont des constantes, *a priori* arbitraires. De même, si Y^k est un vecteur contrevariant arbitraire, on peut former, par contraction :

$$\Phi_{k_2,k_3,\ldots,k_n} = a_{n+1} \sum_k Y^k \Psi_{k,k_2,k_3,\ldots,k_n}. \tag{3}$$

Dans le cas symétrique, comme dans le cas antisymétrique, la formule (3) conserve le caractère soit symétrique, soit antisymétrique du tenseur. La somme $\sum_k$ est, dans (3), une somme infinie (série ou intégrale).

(1), (2) et (3) définissent des opérateurs linéaires en X et Y, et agissant linéairement sur Ψ : X^+ et Y^-.

Les opérateurs X^+ sont différents selon que Ψ est symétrique ou antisymétrique. X^+ augmente d'une unité le nombre des indices de Ψ, et Y^- diminue d'une unité le nombre de ces indices.

On a donc, en abrégé

$$\Phi_{n+1} = X^+ \Psi_n, \tag{4}$$

$$\Phi_{n-1} = Y^- \Psi_n. \tag{5}$$

Si l'on calcule les commutateurs $[Y^- X^+]_{\mp}$, on voit qu'ils n'ont, en général, aucune expression simple. Pour qu'il y ait simplification, il faut que

$$a_{n+1} b_{n+1} = a_n b_n. \tag{6}$$

De (6), on peut déduire, sans diminuer la généralité, que tous les $a_n b_n$ sont égaux à 1. Alors

$$[Y^- X^+]_{\mp} = \sum_k Y^k X_k \quad \text{et} \quad [Y^- X^-]_{\mp} = 0; \quad [Y^+ X^+]_{\mp} = 0. \tag{7}$$

L'opération $[Y^- X^+]_{\mp}$ appliquée à Ψ se réduit, dans ce cas, à une simple multiplication par le produit scalaire $\langle Y | X \rangle$. (7) correspond aux hypothèses habituelles de la seconde quantification. En effet, choisissons dans (H) un système orthonormal de vecteurs de base e_k.

On a

$$Y = \sum_k Y^k e_k; \qquad X = \sum_k X^k e_k, \qquad g_{h^* k} = \langle e_k | e_h \rangle = \delta_{kh},$$

d'où, puisque

$$X_k = \sum_h g_{h^* k} (X^h)^* :$$

$$X_k = (X^k)^*. \tag{8}$$

Les opérateurs des formules (4) et (5) peuvent être décomposés selon :

$$X^+ = \sum_k X_k \mathcal{B}(k), \qquad Y^- = \sum_k Y^k \mathcal{A}(k). \tag{9}$$

$\mathcal{A}(k)$ et $\mathcal{B}(k)$ dont les expressions se déduiraient immédiatement de (1), (2) et (3) sont des matrices à éléments constants, dépendant de a_n et b_n. Si les ψ_k sont les fonctions de base de (H) (correspondant aux e_k de la représentation vectorielle), on peut former les cxpressions

$$(10) \qquad \psi^+ = \sum_k \psi_k \mathcal{B}(k), \qquad \psi^- = \sum_k \overline{\psi}_k \mathcal{A}(k).$$

On sait que, dans (H), les ψ_k se transforment comme les X_k. Les $\overline{\psi}_k$ se transforment comme les $(X_k)^\star$, donc, en vertu de (8), comme les X^k. Il en résulte que ψ^+ et ψ^- ont les mêmes propriétés formelles que X^+ et Y^- par rapport aux transformations unitaires de (H).

Comparons ψ^+ et ψ^- aux opérateurs habituels de la seconde quantidcation :

$$(\psi)_{\text{op}} = \sum_k (C^k)_{\text{op}} \psi_k \qquad \text{et} \qquad (\overline{\psi})_{\text{op}} = \sum_k (C^k)^\star_{\text{op}} \overline{\psi}_k.$$

$(C^k)_{\text{op}}$ n'est autre que $\mathcal{B}(k)$. Il n'est pas associé à C^k, mais au vecteur de base covariant de composantes $x_h = \delta_{kh}$. ψ_k ne joue pas dans (10) le rôle de fonction de base, mais celui de composante covariante — telle X_k — d'un hypothétique vecteur. De même $\mathcal{A}(k)$ qu'on appelle ordinairement $(C^k)^\star_{\text{op}}$ est associé à e_k (c'est-à-dire à ψ_k) et $\overline{\psi}_k$ joue le rôle de Y^k, c'est-à-dire de C^k.

Les « fonctions d'onde superquantifiées » définies par (10) obéissent respectivement aux équations d'onde et aux équations d'onde conjuguées. Elles peuvent servir à définir les tenseurs de (H) intervenant dans l'hamiltonien d'interaction.

Leur considération, cependant, n'a rien d'indispensable.

Les $\mathcal{A}(k)$ et $\mathcal{B}(k)$ vérifient, en vertu de (7), les relations de commutation :

$$(11) \qquad [\mathcal{A}(k)\,\mathcal{B}(h)]_\pm = \delta_{kh}; \quad [\mathcal{A}(k)\,\mathcal{A}(h)]_\pm = 0$$
$$[\mathcal{B}(k)\,\mathcal{B}(h)]_\pm = 0.$$

Si l'on veut que les tenseurs $\Psi_{k_1, k_2, \ldots, k_n}$ constituent un espace de Fock, il faut définir le produit scalaire :

$$(12) \qquad < \Phi \mid \Psi > = \sum_{n(k_i)} \Phi^{k_1, k_2, \ldots, k_n} \Psi_{k_1, k_2, \ldots, k_n} = \sum_{n(k_i)} \Phi^\star_{k_1, k_2, \ldots, k_n} \Psi_{k_1, k_2, \ldots, k_n}$$

où (k_i) signifie que chaque combinaison des k pris n à n intervient une fois et une seule dans la somme.

Un vecteur d'état Ψ appartient à l'espace de Fock si $|\Psi|^2 = < \Psi \mid \Psi >$ est un nombre fini.

Pour que les opérateurs X^+ et X^-, correspondant à un même vecteur de (H) exprimé dans un système de base orthonormal, soient hermitiens conjugués, c'est-à-dire que

$$(13) \qquad < \Phi \mid X^+ \Psi > = < X^- \Phi \mid \Psi >$$

il faut prendre $a_n / b_n = n$.

Si l'on veut également satisfaire aux relations de commutation (7), on doit, nous l'avons vu, prendre $a_n b_n = 1$.

D'où

$$a_n = \sqrt{n}, \qquad b_n = \frac{1}{\sqrt{n}}. \tag{14}$$

Les conditions (14) étant supposées satisfaites, une application répétée de l'inégalité de Schwartz [2] permet d'établir :

$$|X^- \Psi|^2 \leqq |X|^2 \sum_n n\,|\Psi_n|^2, \qquad |X^+ \Psi|^2 \leqq |X|^2 \sum_n (n+1)\,|\Psi_n|^2. \tag{15}$$

Il ne résulte pas de (15) qu'il suffit que X appartienne à l'espace de Hilbert (H), et que Ψ appartienne à l'espace de Fock, pour que les vecteurs d'état $X^-\Psi$ et $X^+\Psi$ appartiennent à l'espace de Fock. Cependant, pourvu que $|\Psi_n|^2$ décroisse suffisamment vite quand n augmente indéfiniment, les vecteurs d'état en question appartiennent bien à l'espace de Fock.

On peut voir que les formules (15) sont modifiées si les conditions (14) ne sont pas imposées. D'autres versions plus « convergentes » de la seconde quantification sont donc, en principe, possibles. Mais la condition d'hermiticité devant toujours être réalisée, ces versions ne peuvent pas comporter de relations de commutation simples telles que (7) et (11).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la correction de Jensen-Mayer au moment magnétique de ^{40}K en couplage intermédiaire.* Note de M. **Émile Maréchal**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Le moment magnétique observé de ^{40}K($\mu = -1,29\,\mu_N$) semble indiquer un état *j-j* pur, puisque aucun des états LS purs ayant le spin observé de l'état fondamental $I = 4$, ne donne un moment magnétique négatif, alors qu'en couplage *j-j*, l'état $(d_{3/2})^{-1} f_{7/2}$ donne la valeur : $\mu = -1,70\,\mu_N$.

Feenberg [1] a suggéré qu'une explication possible de la différence des deux valeurs pouvait être trouvée dans un schéma de couplage intermédiaire. Tauber et Wu [2] ont calculé le moment magnétique de ^{40}K en couplage intermédiaire, sans tenir compte de la correction de Jensen-Mayer [3] et ont trouvé la valeur expérimentale pour un état voisin d'un état LS pur (paramètre de couplage spin-orbite ζ petit).

---

(2) *Cf.* G. Julia, *Introduction mathématique aux théories quantiques*, Paris, 1938, p. 3.

(1) *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1275.
(2) *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1307.
(3) *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 1040.

Marty [4], par ailleurs, a estimé la valeur de la correction de Jensen-Mayer pour différentes configurations en couplage j-j pur et a trouvé que celle-ci était faible sauf lorsqu'on a des protons dans des états du type $j = l - 1/2$.

Il s'agit de trouver l'importance de cette correction en couplage intermédiaire pour ^{40}K.

2. Le noyau de ^{40}K comportant un trou en protons et un neutron externe, nous avons pris un hamiltonien de la forme

$$H = H_0 + \mathcal{V}_{12} + \sum_{1,2} \xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i \qquad (i = 1 \text{ pour le trou}; \; i = 2 \text{ pour le neutron}),$$

avec la partie non perturbée

$$H_0 = \sum_{1,2} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1,2} V_i^c.$$

Le potentiel central V_i^c dû au cœur du noyau est un potentiel d'oscillateur harmonique conduisant à des fonctions d'ondes radiales

$$R_{0l} = N_{0l} \exp\left(-\frac{r^2}{4\lambda^2}\right) r^{l+1},$$

où λ est lié au rayon moyen a de l'orbite de la particule en première approximation par $a = \lambda\sqrt{2}$.

Le potentiel d'interaction $\mathcal{V}_{12}$ a été pris de la forme

$$\mathcal{V}_{12} = -(c_1 + c_2 P_x) V,$$

avec V, potentiel de Yukawa; P_x, opérateur de Majorana

$$c_1 = 0,13, \qquad c_2 = -0,93,$$

valeurs fournies par Inglis [5].

Nous avons calculé les niveaux d'énergie des états de spin $I = 4$: $^3H_4$, $^1G_4$, $^3F_4$, $^3G_4$, par la méthode de Racah [6]. Puis, désignant avec Tauber [2] la fonction d'onde de spin $I = 4$ de l'état fondamental en couplage intermédiaire par

$$\langle x \,|\, 4, 4 \rangle = \alpha \langle x \,|\, {}^3H_4 \rangle + \beta \langle x \,|\, {}^1G_4 \rangle + \gamma \langle x \,|\, {}^3F_4 \rangle + \delta \langle x \,|\, {}^3G_4 \rangle$$
$$(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 = 1),$$

nous avons obtenu ces coefficients en fonction du paramètre ζ du couplage spin-orbite en diagonalisant la matrice d'énergie pour les états de spin $I = 4$.

3. La formule du moment magnétique de ^{40}K, compte tenu de la correction

(4) *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 783.

(5) *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 390.

(6) *Phys. Rev.*, 62, 1942, p. 438.

de Jensen-Mayer, s'écrit :

$$\vec{\mu}=\sum_i \{g_l^i \vec{l}_i + g_s^i \vec{s}_i + \mathrm{M} g_l^i \xi_i [r_i^2 \vec{s}_i - (\vec{s}_i . \vec{r}_i)\vec{r}_i]\} \mu_{\mathrm{N}}$$

(M, masse du proton; μ_{N}, magnéton nucléaire; g_l^i et g_s^i, rapports gyromagnétiques du proton et du neutron; $\vec{l}_i$ et $\vec{s}_i$, mesurés en unités $\hbar$).

Nous en avons calculé la valeur moyenne par les méthodes de Condon et Shortley (7) en fonction de α, β, γ, δ, donc en fonction de ζ.

4. Nous avons trouvé pour le moment magnétique, que, si l'on ne tient pas compte de la correction de Jensen-Mayer, nous obtenons sa valeur expérimentale, avec le potentiel choisi, pour $\zeta = 0,75$ MeV, ce qui est en accord avec les résultats de Tauber. En ce cas

$$\alpha^2 = 0,0465, \quad \beta^2 = 0,212, \quad \gamma^2 = 0,314, \quad \delta^2 = 0,426.$$

En $j-j$ pur, ces coefficients calculés par les formules de Pryce (8) deviennent :

$$\alpha^2 = 0,0419, \quad \beta^2 = 0,257, \quad \gamma^2 = 0,238, \quad \delta^2 = 0,463.$$

(État fondamental en LS pur $\gamma = 1$).

Avec la correction de Jensen-Mayer, μ présente un minimum négatif ($\mu = -0,76\ \mu_{\mathrm{N}}$) pour $\zeta = 0,45$ MeV, indiquant que l'état du noyau est proche d'un état LS. La correction de Jensen-Mayer est donc importante et il semble qu'il faille faire appel à des mélanges de configurations et à une autre relation entre a et λ pour retrouver la valeur expérimentale de μ, car μ croît en fonction de ζ pour $\zeta > 0,45$ et prend même des valeurs positives pour $\zeta \geq 2$ MeV (j-j pur) [*Voir* par exemple (9)].

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la dilatation de la couche s de* ^{16}O.

Note de M. **Bernard Jancovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente (1), on a évalué l'énergie de liaison et les dimensions des noyaux ^{4}He et ^{16}O. L'énergie cinétique d'un noyau de A particules avait été calculée comme la somme des énergies cinétiques individuelles de chaque nucléon. En fait, on introduit aussi de cette façon l'énergie cinétique du mouvement du centre de gravité (2), qui ne devrait pas intervenir dans le

(7) *Theory of Atomic Spectra.*
(8) *Proc. Phys. Soc.*, A, 65, 1952, p. 773.
(9) Marty, Nataf et Prentki, *J. Phys. R.*, 15, 1954, p. 134.

(1) B. Jancovici, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1608.
(2) E. P. Wigner (Communication privée).

problème. Pour soustraire cette dernière on doit multiplier l'énergie cinétique totale ([3]), ([4]) par un facteur $1-(1/A)$. Quand on fait cette correction, une interaction saturante qui reproduit l'énergie de liaison expérimentale et un rayon raisonnable pour ^{4}He prédit pour ^{16}O une énergie de liaison beaucoup trop faible et un rayon trop grand.

Aussi pour évaluer la dilatation de la couche *s*, nous renonçons à un procédé entièrement variationnel. Nous préférons calculer le noyau ^{16}O en variant une fonction d'onde à deux paramètres (les « rayons » des couches *s* et *p*), et avec une interaction choisie pour reproduire son énergie de liaison. Nous comparons ensuite le rayon de la couche *s* ainsi obtenu avec le rayon de ^{4}He mesuré par diffusion d'électrons de haute énergie ([5]).

Le calcul variationnel de ^{16}O est décrit dans la Note précédente ([1]). Toutefois, il faut aussi noter ([6]) que l'intégrale d'échange K doit contenir le facteur $\lambda_0^3\lambda_1^5$ au lieu de $\lambda_0^4\lambda_1^4$. On obtient alors l'énergie minima pour un rapport λ_1/λ_0 égal ou légèrement supérieur à 1, selon la forme de l'interaction choisie. Donc le cœur *s* de ^{16}O a une extension comparable à celle qu'il aurait dans un modèle à un seul puits parabolique. Si l'on prend $\lambda_0/\lambda_1=1$ et si l'on ajuste l'interaction pour donner à ^{16}O le même paramètre de puits que celui qui reproduit la différence expérimentale d'énergie électrostatique ([7]) entre ^{15}O et ^{15}N, on trouve un rayon quadratique moyen de $2{,}04.10^{-13}$ cm pour la couche *s* de ^{16}O.

D'autre part, le rayon quadratique moyen mesuré ([5]) pour ^{4}He est compris entre 1,40 et $1{,}55.10^{-13}$ cm. On voit ainsi que la couche *s* se dilate de 30 à 45 % quand on passe de ^{4}He à ^{16}O, ce qui suggère une assez grande déformabilité pour les couches internes des noyaux sous l'action des nucléons périphériques.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur certaines propriétés des contacts électriques imparfaits avec application aux « prises de terre » et aux méthodes d'enregistrement des courants telluriques.* Note de M. **Édouard Selzer**, présentée par M. Charles Maurain.

Par *contact électrique* nous entendons toute juxtaposition directe de deux conducteurs, maintenus l'un contre l'autre par des actions appropriées. Le cas des soudures proprement dites est exclu. Si la juxtaposition n'est pas directe on pourra en général la décomposer en plusieurs contacts successifs.

([3]) E. Feenberg et E. Wigner, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 95.

([4]) E. Feenberg et M. Phillips, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 597.

([5]) R. Blankenbecler et R. Hofstadter, *Bull. Am. Phys. Soc.*, II, 1, 1956, p. 10.

([6]) D. R. Inglis (Communication privée).

([7]) B. C. Carlson et I. Talmi, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 436.

Nous dirons qu'un contact électrique est imparfait quand, inséré dans un circuit déterminé il y provoque des phénomènes non prévisibles et, en général, irréguliers. L'étude systématique des contacts imparfaits est importante, d'abord par l'intérêt propre des phénomènes qui y ont leur siège (1) et aussi parce que tout contact électrique doit être considéré comme imparfait pour des montages d'une assez grande sensibilité (2).

On trouvera dans l'Ouvrage de Holm, déjà cité (1), une revue détaillée des principales causes d'imperfections des contacts usuels entre métaux et alliages. Nous porterons ici seulement notre attention sur les conditions de stabilisation de la *résistance ohmique de contact*. Nous croyons utile de rappeler que cette grandeur doit être évaluée de part et d'autre d'un petit volume entourant la surface apparente de contact S, suffisamment grand cependant pour que, en dehors de ce volume, les lignes de courant soient géométriquement stables. Par contre, à l'intérieur de ce volume, les lignes et tubes de courant sont en évolution perpétuelle, en fonction des changements incessants qui se produisent dans l'état superficiel de S. En particulier on sait qu'à un instant déterminé la plus grande partie de S est recouverte par une pellicule isolante, le courant ne passant que par un ensemble de tout petits éléments de surface, là précisément où cette pellicule, jouant le rôle de diélectrique solide qui séparerait les deux armatures d'un condensateur chargé, a été percée. Les variations de la résistance de contact sont donc essentiellement liées aux variations de la résistance de l'ensemble des tubes de courant reliant les domaines électriquement stables des deux conducteurs.

Dans la publication (2) déjà citée, nous avions indiqué que la qualité d'un contact déterminé, très acceptable quand ce contact était traversé par un courant suffisamment faible, devenait toujours plus ou moins mauvaise quand l'intensité de ce courant augmentait. Nous avons reconnu depuis, en plusieurs occasions, qu'une limite opposée existait aussi : c'est-à-dire que tout contact devient imparfait, et même très imparfait, quand on fait tendre vers zéro le courant qui le traverse. C'est ainsi que certaines « antennes magnétiques » (bobinages sur noyaux très perméables, destinés à l'enregistrement des faibles variations rapides du champ magnétique terrestre) dont le bobinage présentait une épissure, cependant soignée, ne donnaient une réponse qu'au-delà d'un certain seuil de force électromotrice induite. Ce seuil une fois dépassé on pouvait, en opérant cette fois par forces électromotrices décroissantes, les actionner pour des valeurs 10 et même 100 fois plus faibles que celle correspondant au seuil. Un repos de quelques minutes suffisait à rétablir les conditions initiales.

---

(1) R. Holm, *Die technische Physik der elektrischen Kontakte*, Berlin, 1941.

(2) E. Selzer, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 169.

Ces conditions ont pu être conservées et ces expériences reproduites pendant plusieurs mois. Ces faits peuvent s'interpréter de la façon suivante : Il faut une certaine différence de potentiel minimum de part et d'autre de la surface S pour que commence le « claquage » du diélectrique et surtout pour qu'il se produise à un rythme tel que la résistance du contact puisse apparaître statistiquement stable. Si, au contraire, l'intensité du courant devient trop grande, des échauffements locaux plus ou moins considérables se produisent au voisinage de S, des volatilisations de matière peuvent s'y produire, déclenchant une série de phénomènes désordonnés.

Dans ce qui précède nous avons surtout eu en vue les contacts entre solides (métaux ou alliages). Des expériences nous ont montré que les contacts entre solides et liquides, par exemple ceux qui interviennent dans les rhéostats liquides, dans les piles et dans les accumulateurs, se comportent en général de façon encore beaucoup plus imparfaite bien que les surfaces apparentes de contact puissent être ici considérables.

Quant aux contacts entre un solide métallique et un milieu naturel tel que le sol, contacts communément réalisés dans les « prises de terre », il serait extraordinaire qu'ils soient moins imparfaits que les autres avec le sens que nous donnons à ce terme. En fait tous les praticiens des montages d'enregistrement des courants telluriques, montages comportant au minimum deux prises de terre ou électrodes, insistent sur la nécessité absolue, pour s'assurer des enregistrements cohérents, de se prémunir non seulement contre les variations dues aux phénomènes électrolytiques ou thermoélectriques de toutes sortes, mais encore contre les variations erratiques des résistances de ces prises de terre. Mais nous pensons que les prises de terre des montages classiques sont souvent mauvaises par le fait que l'expérimentateur se croit obligé de supprimer à peu près complètement la partie constante du courant traversant les électrodes et le galvanomètre (méthode de compensation potentiométrique). Or, il est possible, c'est ce que nous avons fait à l'observatoire de Chambon-la-Forêt depuis mai 1955, de renoncer entièrement à cette méthode de compensation électrique. Une première résolution consiste à passer de la ligne tellurique au galvanomètre par l'intermédiaire d'un transformateur. Mais cette solution, outre les déformations qu'elle peut imposer aux fluctuations à enregistrer, est en général d'un rendement déplorable. Nous avons donc préféré laisser le galvanomètre dans le circuit principal et appliquer à son cadre un couple mécanique compensateur par une torsion convenable donnée à sa suspension (fibre de quartz). Comme la partie principale du courant qui traverse le galvanomètre peut atteindre des valeurs élevées par rapport à sa sensibilité, cette « mise en torsion » initiale nécessite certaines précautions et doit être conduite conjointement à une « mise en tension électrique » progressive. Mais avec les galvanomètres que nous

avons choisis (« Kipp », type K-C et type Micro-moll à têtes libres) ces manœuvres conjuguées peuvent être conduites avec sûreté. Ces réglages peuvent ensuite être légèrement modifiés en cours d'enregistrement suivant les nécessités des compensations à réaliser et ont l'avantage, sur les procédés de compensation électrique, d'une parfaite continuité. Mais surtout, les électrodes étant ainsi normalement parcourues par un léger courant naturel, conservent, ainsi que nous en avons eu la preuve au cours de six mois d'enregistrements discontinus, une grande stabilité. Cela nous a permis de travailler avec des lignes très courtes, de moins de 50 m, donnant des enregistrements toujours parfaitement cohérents.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Potentiel d'un disque uniformément chargé.*

Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les potentiels sur l'axe et dans le plan du disque ont une expression relativement simple. Par contre, on n'a jamais donné une expression générale, pour un point P quelconque et c'est cette formule que nous allons établir.

Si σ est la densité et $V_0 = \sigma a/2\varepsilon_0$ le potentiel au centre du disque, on a (*fig.* 1 *a*)

$$(1) \qquad V = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_0}\int_S \frac{dS}{r} = \frac{V_0}{2\pi a}\int_S \frac{dS}{r},$$

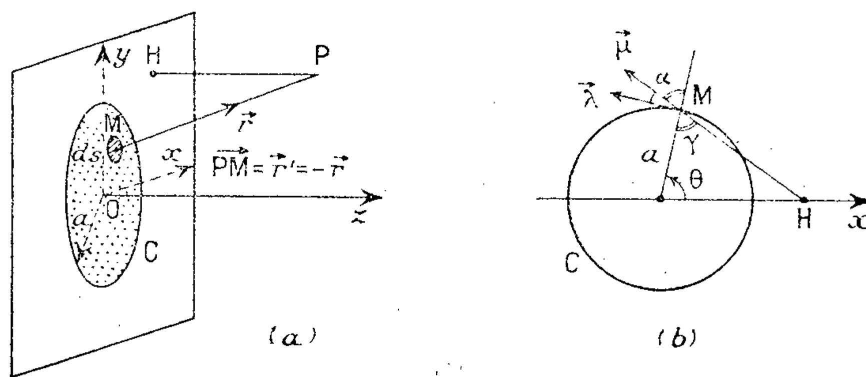
avec

$$(2) \qquad r = \sqrt{(x-\xi)^2+(y-\eta)^2+z^2}; \qquad P(x, y, z); \qquad M(\xi, \eta, 0).$$

Pour transformer (1) en intégrale de surface, nous utilisons la relation

$$(3) \qquad \frac{2}{r} = \Delta r = (\partial_x^2+\partial_y^2+\partial_z^2)r = (\partial_\xi^2+\partial_\eta^2)r + \partial_z^2 r = \text{div}'\overrightarrow{\text{grad}'}r + \partial_z^2 r,$$

les divergences ou les gradients primés concernant les dérivées par rapport



aux coordonnées ξ, η. En portant (3) dans (2) et effectuant les dérivations par rapport à z, on obtient

$$(4) \qquad \partial_z^2\left\{\int_S r\,dS\right\} = \int_S \frac{dS}{r} - z\int_S \partial_z\left(\frac{1}{r}\right)dS = \int_S \frac{dS}{r} - z\Omega,$$

(*) Séance du 6 février 1956.

où Ω est l'angle solide sous lequel on voit le disque du point P. Il reste donc

$$\int_S \frac{dS}{r} = -z\Omega + \int_S \operatorname{div}' \overrightarrow{\operatorname{grad}'} r \, dS. \tag{5}$$

Utilisons la formule de transformation des intégrales de surfaces que nous avons donnée dans une précédente Note ([1]), soit

$$\int_C [\overrightarrow{dl} \times \vec{A}] = \int_S \left\{ (\vec{n} \, \overrightarrow{\operatorname{grad}'}) \vec{A} + [\vec{n} \times \overrightarrow{\operatorname{rot}'} \vec{A}] - \vec{n} \operatorname{div}' \vec{A} \right\} dS, \tag{6}$$

avec ici

$$\vec{A} = \overrightarrow{\operatorname{grad}'} r = \frac{\vec{r}'}{r}, \qquad \vec{n} = (0, 0, 1).$$

Comme r ne dépend pas de ζ, on a simplement

$$\int_S \operatorname{div}' \overrightarrow{\operatorname{grad}'} r \, dS = \int_C \left[dl_x \left(\frac{\vec{r}'}{r} \right)_y - dl_y \left(\frac{\vec{r}'}{r} \right)_x \right]. \tag{7}$$

Si $\vec{\lambda}$ et $\vec{\mu}$ sont les vecteurs unitaires des directions $\overrightarrow{dl}$ de l'élément d'arc de la circonférence C et de $\overrightarrow{HM}$ qui est la projection de $\overrightarrow{PM}$ sur le plan du disque (*fig.* 1 *b*) on a

$$\frac{\vec{r}'}{r} = \frac{\vec{r}'}{\overline{MH}} \frac{\overline{MH}}{r} = \vec{\mu} \frac{\overline{MH}}{r}, \tag{8}$$

$$[\vec{\lambda} \times \vec{\mu}] = \sin \alpha = \cos \gamma = \frac{\overline{MH}^2 + a^2 - R^2}{r}. \tag{9}$$

En portant dans (7), puis (7) dans (5) et avec $dl = a \, d\theta$, l'expression s'écrit

$$\int_S \frac{dS}{r} = -z\Omega + \frac{1}{2} \left\{ \int_0^{2\pi} r \, d\theta + (a^2 - R^2 - z^2) \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{r} \right\}. \tag{10}$$

Or, ces deux intégrales, après un changement simple de variable ([2]) donnent les intégrales de Legendre de première et de deuxième espèce $\mathcal{J}_1$ et $\mathcal{J}_2$ de l'argument

$$K = \frac{2\sqrt{aR}}{r_1}, \qquad \text{avec} \quad r_1 = \sqrt{(a+R)^2 + z^2}, \tag{11}$$

R et z désignant les coordonnées du point P, soit en définitive

$$\int_S \frac{dS}{r} = -z\Omega + 2 \left\{ r_1 \mathcal{J}_2(K) + \frac{a^2 - R^2 - z^2}{r_1} \mathcal{J}_1(K) \right\}. \tag{12}$$

Le potentiel cherché prend donc la forme

$$V = \frac{V_0}{\pi a} \left\{ r_1 \mathcal{J}_2 + \frac{a^2 - R^2 - z^2}{r_1} \mathcal{J}_1 - \frac{z}{2} \Omega \right\}. \tag{13}$$

([1]) E. DURAND, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 594.

([2]) E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 52.

Pour avoir une expression plus explicite, il suffit de considérer l'expression que nous avons obtenue pour Ω dans une précédente Note ([3]), soit

$$(14)\quad V = \frac{V_0}{\pi a}\left\{ -\varepsilon(1-\varepsilon')\frac{\pi}{2}z + r_1 \mathcal{J}_2(K) + \frac{a^2 - R^2}{r_1}\mathcal{J}_1(K) + \frac{z^2}{r_1}\frac{a-R}{a+R}\mathcal{J}_3(K, m)\right\}.$$

Cette expression contient l'intégrale elliptique de troisième espèce

$$(15)\quad \mathcal{J}_3(K, m) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1-K^2\sin^2\psi}\,[1-m^2\sin^2\psi]} \qquad \text{avec} \quad m = \frac{2\sqrt{aR}}{(a+R)}.$$

Dans le plan du disque ($z=0$) la formule (14) se simplifie et donne

$$(16)\quad V = \frac{V_0}{\pi a}\{(a+R)\mathcal{J}_2(K) + (a-R)\mathcal{J}_1(K)\}, \qquad \text{avec} \quad K = \frac{2\sqrt{aR}}{(a+R)}.$$

Ceci peut s'écrire autrement car on a entre les intégrales de Legendre d'arguments K et k reliés par $K = 2\sqrt{k}/(1+k)$, les relations

$$(17)\quad \begin{cases} 2\mathcal{J}_2(k) = (1-k)\mathcal{J}_1(K) + (1+k)\mathcal{J}_2(K), \\ (1+k)\mathcal{J}_1(k) = \mathcal{J}_1(K). \end{cases}$$

Avec ces expressions, on peut mettre (16), sous la forme

$$(18)\quad \begin{cases} V = V_0\dfrac{2}{\pi}\mathcal{J}_2\left(\dfrac{R}{a}\right) & \text{quand} \quad R < a, \\ V = V_0\dfrac{2}{\pi}\dfrac{R}{a}\left\{\mathcal{J}_2\left(\dfrac{a}{R}\right) - \left(1-\dfrac{a^2}{R^2}\right)\mathcal{J}_1\left(\dfrac{a}{R}\right)\right\}, & \text{quand} \quad R > a. \end{cases}$$

Quand $R = a$, l'intégrale $\mathcal{J}_3$ disparaît de Ω et aussi de (14); il reste simplement

$$(19)\quad V = \frac{V_0}{\pi a}\left\{-\frac{\pi}{2}|z| + r_1\mathcal{J}_2(K)\right\}, \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} K = \dfrac{1}{\sqrt{1+\left(\dfrac{z}{2a}\right)^2}}, \\ r_1 = \sqrt{4a^2+z^2}. \end{cases}$$

Par dérivation de (14), on en déduit le potentiel-vecteur ou le potentiel scalaire d'un courant circulaire d'axe Oz, puisque l'on a

$$(20)\quad A_\varphi = -\frac{\partial \Pi_z^*}{\partial R}, \qquad \mu_0 V^* = -\partial_z \Pi_z^*, \qquad \Pi_z^* = \frac{\mu_0 I}{4\pi}\int \frac{ds}{r}.$$

Pour prendre ces dérivées partielles de $\mathcal{J}_3(K, m)$, il est bon d'établir d'abord les relations

$$(21)\quad \left(1-\frac{m^2}{K^2}\right)\frac{\partial \mathcal{J}_3}{\partial K} = \frac{1}{K}\left\{\frac{\mathcal{J}_2}{1-K^2} - \mathcal{J}_3\right\}$$

$$(22)\quad \frac{\partial \mathcal{J}_3}{\partial m} = \frac{m}{1-m^2}\left\{\left(\frac{1}{m^2} + \frac{1-m^2}{K^2-m^2}\right)\mathcal{J}_3 - \frac{\mathcal{J}_1}{m^2} - \frac{\mathcal{J}_2}{K^2-m^2}\right\}.$$

([3]) E. DURAND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 78.

MAGNÉTISME. — *Sur la désaimantation, par action de champs magnétiques alternatifs, de la magnétite et du sesquioxyde de fer α.* Note (*) de Mlle **Francine Rimbert**, présentée par M. Charles Maurain.

L'attention ayant été attirée par l'intérêt que présente, en géomagnétisme, la désaimantation par action de champs alternatifs ([1]), ([2]), je voudrais montrer sur un exemple comment se présentent, à ce point de vue, les faits essentiels relatifs à l'aimantation rémanente isotherme (ARI) et à l'aimantation thermorémanente (ATR).

Le corps étudié, sous forme de roche synthétique élémentaire, est constitué par de la magnétite dispersée dans du kaolin au taux de 1 % en poids. Cette magnétite, préparée par Ch. Guillaud, est en grains fins de l'ordre de 0,1 μ; avant tout essai, elle a été réchauffée à 580° pendant 2 h environ, pour stabiliser ses propriétés magnétiques. L'échantillon, en forme de cylindre, a reçu des aimantations longitudinales, ARI et ATR successivement, dans des champs variés, chaque aimantation nouvelle n'étant donnée qu'après désaimantation vraie du corps par réchauffement jusqu'à son point de Curie. Chacune des aimantations σ_0 due à un champ continu h, appliqué à la température ordinaire pour les ARI ou pendant tout le refroidissement pour les ATR, a été attaquée par des champs alternatifs d'intensités maxima H croissantes, dans les conditions expérimentales déjà exposées ([1]), l'aimantation σ restante étant mesurée après chaque application du champ alternatif. Les tableaux suivants donnent les valeurs de σ en fonction de H; chaque colonne correspond à une valeur h du champ magnétisant initial; la première ligne de chacun des deux tableaux donne la variation des aimantations initiales σ_0, ARI (tableau I) et ATR (tableau II), en fonction du champ magnétisant h et indépendamment de tout effet de champ alternatif.

L'examen de ces tableaux permet de dégager des règles simples quant à la valeur du champ alternatif H_0 minimum nécessaire à la désaimantation totale, soit d'une ARI, soit d'une ATR. Posons, par définition, que le corps est désaimanté lorsqu'il ne possède plus que le 1/100e de son aimantation initiale. Dans le cas des ARI, nous voyons que, si elles sont faibles, il faut, pour les détruire, un champ H_0 numériquement égal au champ h qui les a créées; mais, les ARI croissant et tendant vers leur valeur à saturation (pratiquement atteinte vers $h = 1200$ Oe), le champ H_0 croît de plus en plus lentement avec h, et tend vers une valeur maximum

(*) Séance du 30 janvier 1956.

([1]) E. Thellier et F. Rimbert, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1399.

([2]) E. Thellier et F. Rimbert, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1404.

qui est de l'ordre de 700 Oe. Dans le cas des ATR, le champ H_0 est au contraire très élevé (de l'ordre de 1200 Oe) pour les plus faibles aimantations, et semblerait tendre vers la valeur de 700 Oe pour les aimantations plus fortes. On retrouve ainsi un fait souvent signalé : les ARI et ATR fortes sont très analogues; ici, elles disparaissent dans les mêmes champs alternatifs, alors que ARI et ATR faibles sont très différentes, les premières étant fragiles, et les secondes au contraire résistantes au maximum.

TABLEAU I.

(H et h en œrsteds, σ en 10^{-4} u. é. m.)

H. h....	100.	200.	300.	400.	500.	600.	800.	950.	1 200.
0	9	79	268	1 100	2 020	2 900	3 815	4 100	4 125
50	4	46	221	1 030	1 928	2 800	3 681	4 051	4 100
80	1	25	177	960	1 825	2 690	3 520	3 890	3 895
100	1	17	171	910	1 772	2 632	3 432	3 820	3 820
150	–	7	75	690	1 504	2 280	3 070	3 410	3 420
200	–	1	35	340	1 022	1 688	2 415	2 742	2 730
250	–	–	13	80	390	932	1 489	1 853	1 880
300	–	–	3	30	91	351	800	1 032	1 100
400	–	–	–	8	7	15	155	259	366
500	–	–	–	–	4	4	25	80	125
600	–	–	–	–	–	–	3	53	54
700	–	–	–	–	–	–	–	7	25
800	–	–	–	–	–	–	–	4	15
900	–	–	–	–	–	–	–	–	4
1000	–	–	–	–	–	–	–	–	4

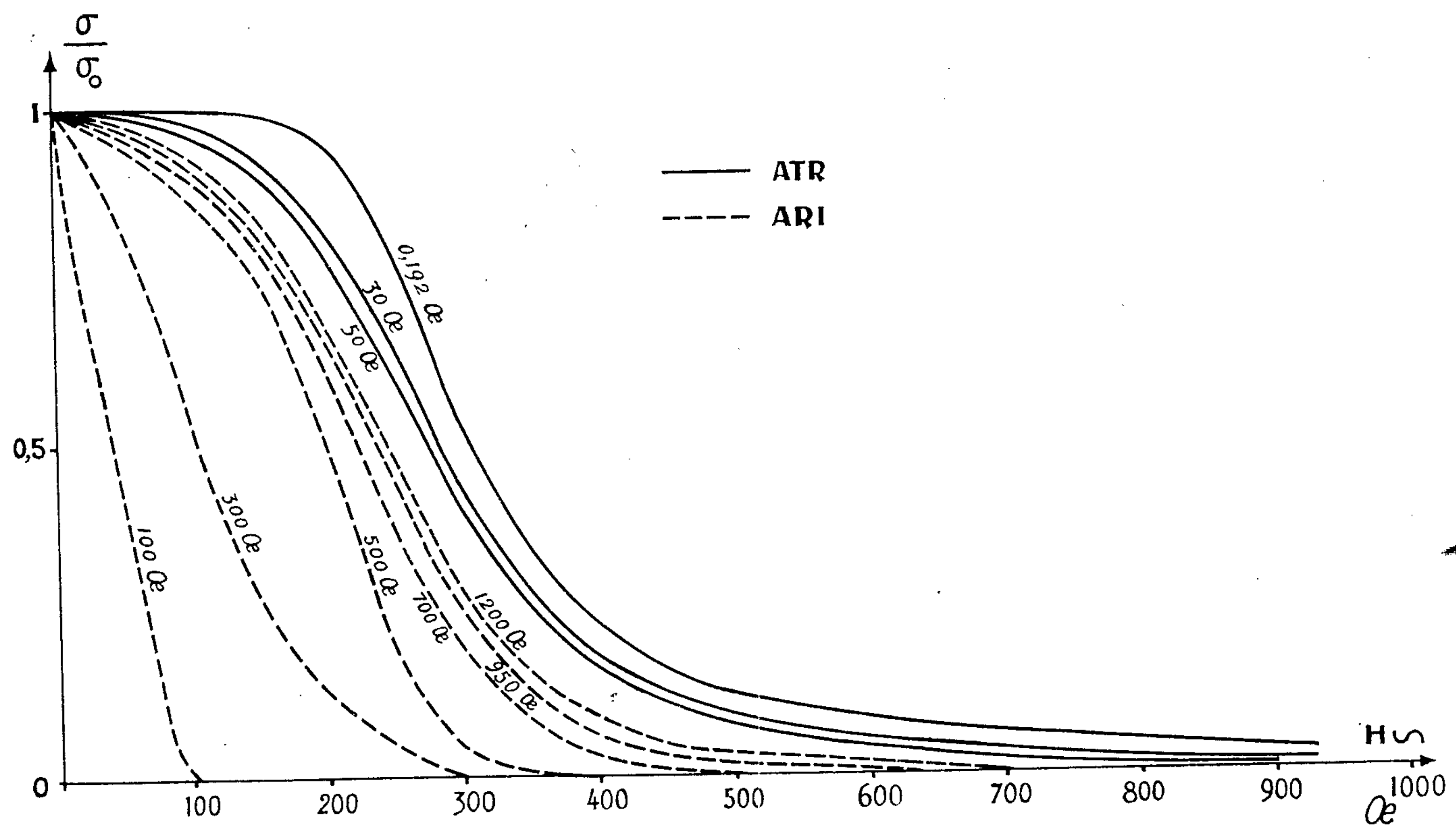
TABLEAU II.

(H et h en œrsteds, σ en 10^{-4} u. é. m.)

H. h.....	019.	2.	10.	20.	50.
0	303	1 305	2 657	3 542	3 930
50	»	»	2 648	3 510	3 900
100	»	»	2 642	–	3 780
150	300	1 298	2 634	3 318	3 560
200	289	1 218	2 361	2 862	3 060
300	158	678	1 310	1 350	1 568
400	69	306	584	567	666
500	38	–	319	290	346
600	27	102	197	174	175
700	20	65	129	115	102
800	15	50	78	70	77
900	9	27	58	51	47
1000	6	25	38	37	36

Ce fait important apparaît de façon très claire si on trace les courbes de désaimantation en valeurs relatives σ/σ_0 en fonction de H (*fig.* 1), qui

présentent une forte parenté avec les courbes de désaimantation par réchauffements progressifs ([3]). Alors que les courbes sont très différentes pour l'ATR la plus faible ($h = 0{,}192$ Oe) et l'ARI la plus faible ($h = 100$ Oe),



elles se déplacent en sens inverses en tendant vers la même forme pour les aimantations fortes. Il n'est pas absurde de supposer qu'elles coïncideraient pour l'aimantation à saturation qui n'a pas été atteinte dans ces essais.

Un travail analogue a été effectué sur le sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\,\alpha$, mais à cause de la dureté magnétique considérable de ce corps, il n'a pas pu être poussé aussi loin vers les aimantations à saturation. Dans le domaine exploré, les règles précédentes s'appliquent encore, comme on peut le voir d'après les tableaux III et IV, établis comme ceux qui se rapportent à la magnétite.

Il faut remarquer que les règles que nous avons dégagées ne sont valables que pour les ARI franches, et qu'elles deviendraient trompeuses si on voulait les appliquer directement dans l'étude des roches, car la plupart d'entre elles possèdent une ARI de viscosité, acquise par lent traînage, qui présente, à l'action des champs alternatifs, une résistance remarquable que j'étudie actuellement.

([3]) J. Roquet, *Ann. Geophys.*, **10**, 1954, p. 226-247 et 282-325.

TABLEAU III (ARI).

H. *h*.....	400.	600.	800.	1 000.	1 200.
0	5	11	19,5	31,3	55
50	3,8	9,4	17	28,6	52
100	2	7,4	14,3	24,8	48
200	0,3	3,8	9	18,2	39
300	0,1	1,2	2,8	12,2	29
400	–	0,4	1,2	7,8	20
600	–	–	0,2	1,1	4
800	–	–	–	0,2	2,5
1000	–	–	–	–	0,5

TABLEAU IV (ATR).

H. *h*.....	0,19.	5.	10.
0	110	1 120	1 980
100	»	»	»
1000	»	»	»

OPTIQUE. — *Mesure du pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet lointain de couches évaporées de tantale, tungstène et zirconium.* Note de Mlle **Denise Fabre** et M. **Jacques Romand**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les auteurs étudient le pouvoir réflecteur de couches évaporées de tantale, tungstène et zirconium, dans la région spectrale 1100-1700 Å. L'examen des résultats obtenus montre que, dans l'ensemble, ces trois éléments ont un pouvoir réflecteur convenable dans la région étudiée, et pourraient éventuellement être utilisés pour des applications pratiques.

Les mesures de pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet lointain de couches métalliques obtenues par évaporation, ont été généralement limitées, jusqu'à présent, à l'étude de couches de métal à point de fusion relativement peu élevé. Nous donnons ici les résultats de mesures effectuées sur trois métaux réfractaires : le tantale et le tungstène pour lesquels il n'existe pas, à notre connaissance, de données dans l'ultraviolet lointain, et le zirconium, déjà étudié par Sabine (1).

Les couches ont été réalisées dans un appareil d'évaporation indépendant de l'appareil de mesure des pouvoirs réflecteurs, d'où la nécessité de leur exposition à l'air pendant le transfert. Dans ces conditions, notre travail constitue surtout une étude des possibilités pratiques d'utilisation de ces métaux.

Les mesures de pouvoir réflecteur ont été faites sous une incidence de 18° en utilisant un appareillage dont les parties essentielles ont été décrites

(1) *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.

par ailleurs ([2]), et qui, grâce à quelques perfectionnements techniques, permet actuellement d'effectuer des mesures avec des erreurs relatives de $\pm$ 6 % dans l'ultraviolet lointain.

Pour évaporer le tantale, nous avons utilisé un ruban de ce métal, dans lequel nous avons ménagé une bande plus étroite afin d'augmenter localement la résistance électrique et, par conséquent, la température. Les couches que nous avons faites (15 mn d'évaporation environ) ont une transmission dans le visible inférieure à 1 %, et un très bon éclat métallique; leur adhérence est également très bonne. La courbe A de la figure 1 représente la variation du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde (2 miroirs). Il est constant dans l'intervalle étudié, et encore de 20 % à 1100 Å.

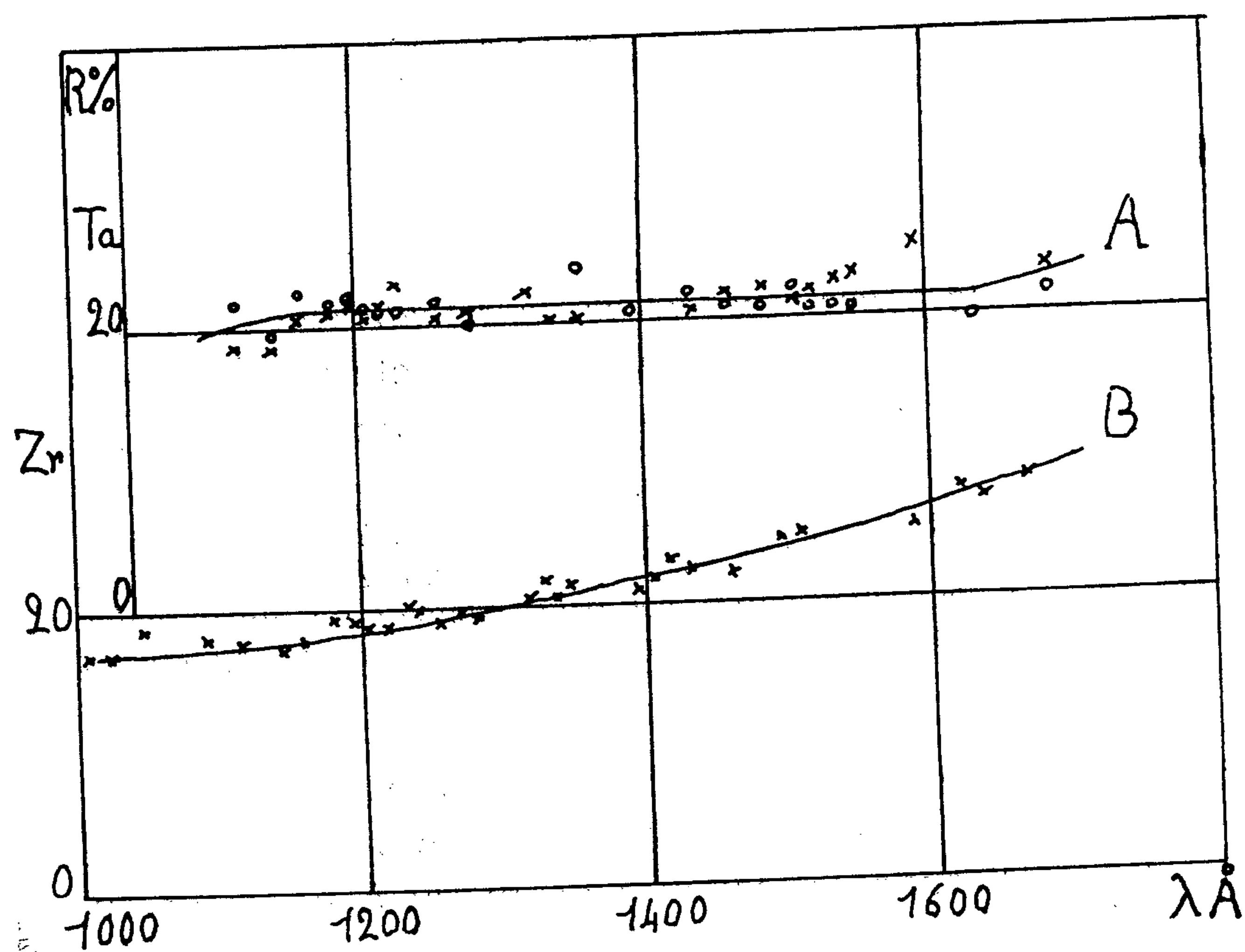


Fig. 1.

Nous avons évaporé le tungstène en utilisant un fil de 5/10e de millimètre parcouru par un courant de 27 A ([3]). En évaporant pendant 30 mn, les couches obtenues ont des transmissions dans le visible de 3 à 15 % suivant la distance à l'évaporateur. Elles ont l'éclat métallique et leur adhérence au verre est bonne. Nous avons étudié l'évolution de leur pouvoir réflecteur en fonction du temps. La courbe A de la figure 2 représente le pouvoir

([2]) Mme S. Robin, *Thèse* (*Revue Optique*, 33, 1954).

([3]) Nous n'avons pas eu jusqu'à présent la possibilité d'utiliser d'autres méthodes d'évaporation, qui en principe conviennent mieux aux corps réfractaires que celle que nous avons utilisée.

réflecteur de notre meilleure couche fraîchement préparée; pour cette courbe l'erreur relative est le double de celle correspondant aux autres courbes, la méthode de mesure utilisant exceptionnellement dans ce cas un étalon de platine. Après trois semaines, pendant lesquelles la couche est restée le plus souvent sous vide, le pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet lointain (courbe B), a baissé de 20 % en moyenne mais la forme de la courbe est restée la même; après trois mois d'exposition à l'air, nous observons une baisse très sensible du pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet et l'apparition d'un minimum vers 1360 Å (courbe C). Ce minimum apparaît également lors du vieillissement de couches de platine. Il semble qu'il soit dû à un dépôt superficiel dont nous recherchons actuellement l'origine. L'aspect en lumière visible après ce long délai d'exposition à l'air, ne varie pas d'une manière appréciable.

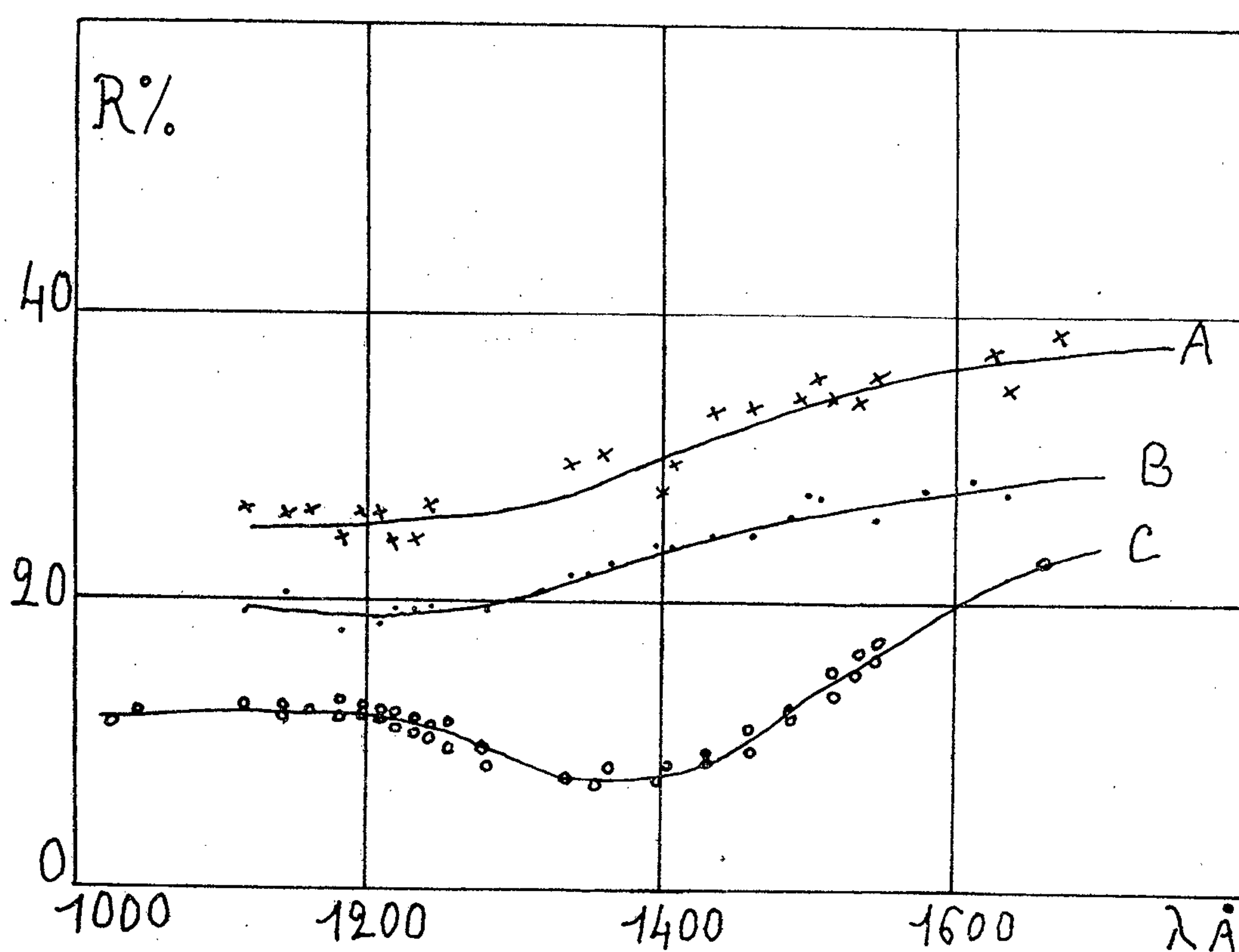


Fig. 2.

Nous avons également étudié le zirconium. Pour l'évaporer, nous utilisons un fil de zirconium enroulé sur un filament de tungstène, le zirconium s'évaporant beaucoup plus vite que le tungstène [d'après Dushman (4)].

Cependant, la rupture fréquente des filaments en cours d'évaporation semble montrer qu'il peut se former un composé; le zirconium et le tungstène sont en effet très miscibles (5). Le pouvoir réflecteur obtenu est bon

(4) *Vacuum technique*, New-York et London, 1949.

(5) Bond, *J. Opt. Soc. Amer.*, 44, 1954, p. 429.

(courbe B de la figure 1), meilleur que celui donné par Sabine [1], et nos couches se sont bien conservées mécaniquement, alors que cet auteur indique pour les siennes une détérioration rapide. L'épaisseur de nos couches est telle que la transmission dans le visible est inférieure à 1 %. Ces couches sont très adhérentes, mais présentent des irisations dues peut-être à une couche d'oxyde; les résultats actuels doivent donc être considérés sous toutes réserves; ils seront vérifiés prochainement.

L'examen des résultats précédemment exposés montre que dans l'ensemble les corps étudiés présentent un pouvoir réflecteur convenable pour les courtes longueurs d'onde. Rappelons que pour l'aluminium dont il est difficile d'obtenir des couches reproductibles dans le domaine des courtes longueurs d'onde, le pouvoir réflecteur à 1200 Å varie de 10 à 30 % suivant les auteurs; mais à 1100 Å les valeurs ne dépassent pas 10 %. Pour le platine, qui est meilleur que l'aluminium dans cette région, on observe des valeurs de 15 à 17 % entre 1100 et 1200 Å. L'utilisation pratique de ces métaux réfractaires pourrait donc présenter un certain intérêt.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Désintégrations des isotopes du lithium, du carbone et de l'oxygène par des tritons de* 0,9 MeV. Note (*) de M. **Robert Barjon**, Mme **Denyse Magnac-Valette** et M. **Jean Schmouker**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On décrit brièvement un dispositif expérimental pour l'utilisation d'une très petite quantité de tritium en vue de l'obtention d'un faisceau de tritons dans un Van de Graaff de 2 MeV. Ce faisceau est envoyé sur plusieurs cibles dont les produits de désintégration sont étudiés par la méthode photographique.

Pour ces expériences, nous avons ionisé et accéléré 1 cm^3 de tritium au moyen du Van de Graaff de l'École Polytechnique. Le gaz utilisé, composé de 1 cm^3 de tritium et de 50 cm^3 d'hydrogène sous pression normale diffusait à travers un manchon de palladium sur une source H. F. de faible débit. Le gaz était comprimé à 2 atm environ dans un réservoir spécialement construit et de très petites dimensions. Les expériences ont duré 8 h environ sans récupération du tritium.

L'énergie incidente a été choisie assez faible pour que les réactions induites par protons ne soient pas gênantes. De telles réactions ne pouvant pas donner de neutrons, nous avons contrôlé le passage du tritium par le débit en neutrons des réactions induites par les tritons dans la cible.

Le faisceau utilisé était le faisceau d'ions $({}^3_1H)^+$ et d'ions $({}^1_1H{}^1_1H{}^1_1H)^+$ séparés des autres faisceaux ioniques par un champ magnétique. La composi-

(*) Séance du 6 février 1956.

tion finale du faisceau était de un triton d'énergie E_1 et de 150 protons d'énergie $E_1/3$. L'intensité moyenne sur la cible variait de 3 μA à 1,5 μ. On a utilisé les cibles suivantes : lithium 6 (30 μg/cm² sur 10 μ d'or), lithium 7 (30 μg/cm² sur 10 μ d'or), lithium naturel épais et graphite épais. Les désintégrations de l'oxygène ont été observées dans les cibles de lithium oxydées.

On a recueilli le faisceau émis à 90° du faisceau incident, à travers deux diaphragmes dont l'un portait une feuille d'aluminium de 9,8 μ destinée à « couper » les tritons et les protons du faisceau réfléchi sur la cible. L'appareil expérimental utilisé après la cible était une simple boîte contenant

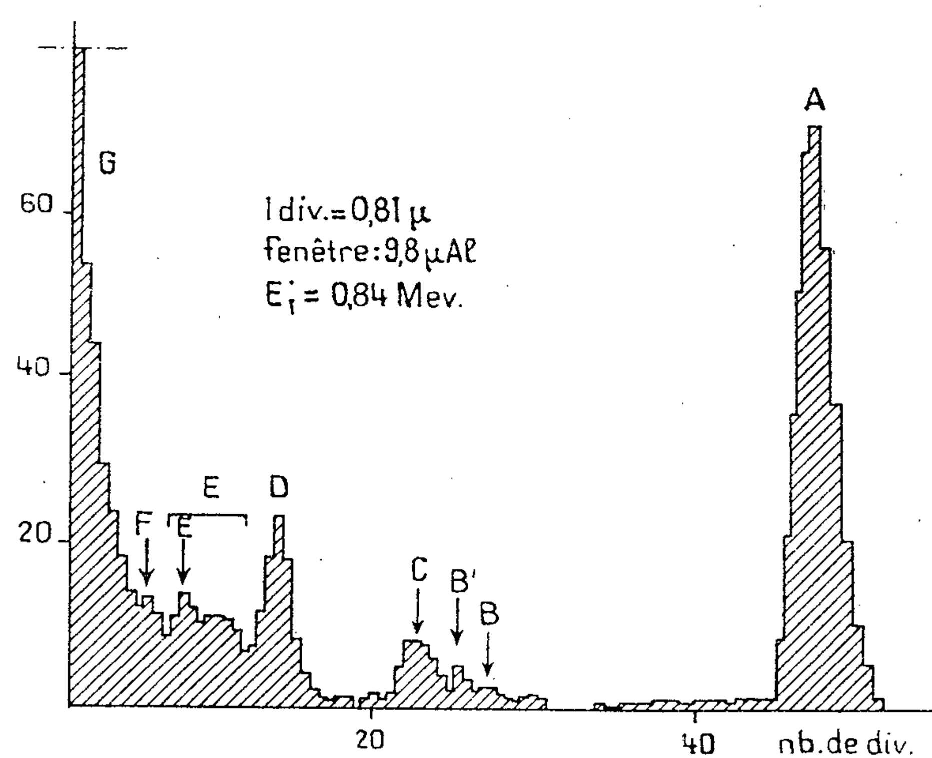
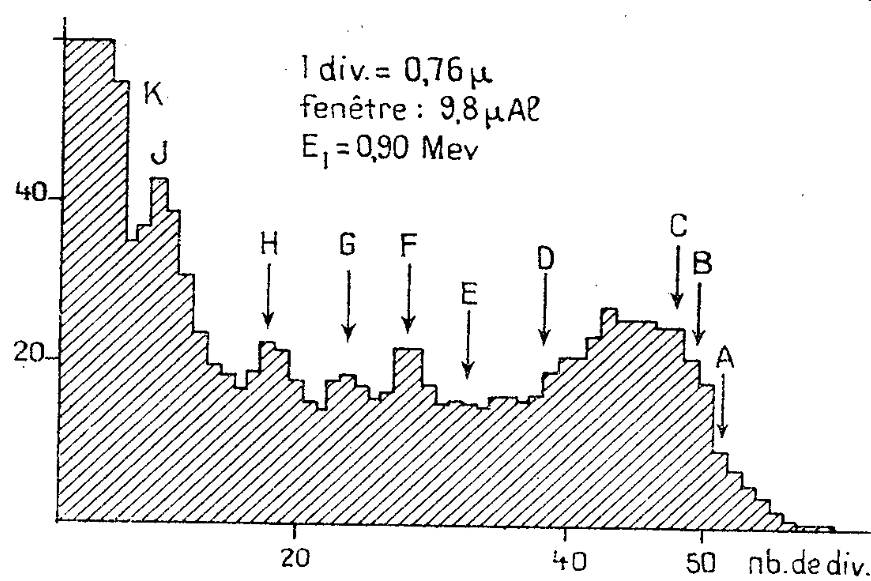


Fig. 1. — Nombre de traces en fonction du parcours pour les réactions $^{7}_{3}$Li + $^{3}_{1}$H ([1]).
Mesureuse : Nelly Douvier.



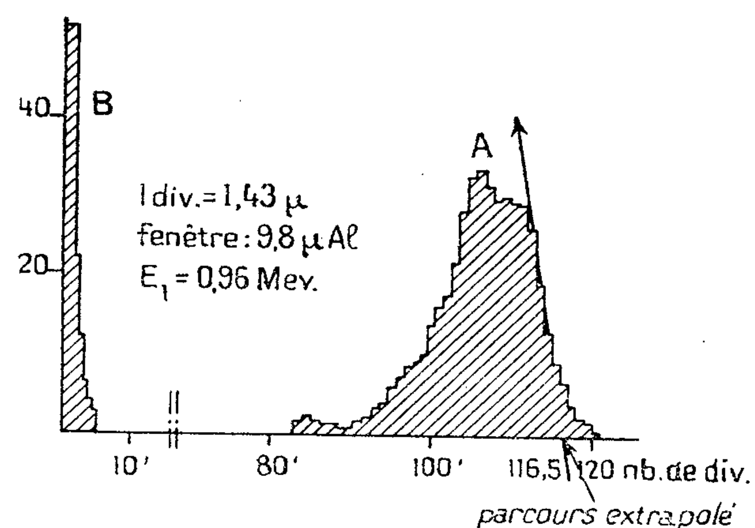


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2. — Nombre de traces en fonction du parcours pour les réactions $^{6}_{3}$Li + $^{3}_{1}$H ([1]).
Mesureur : Raymond Seltz.

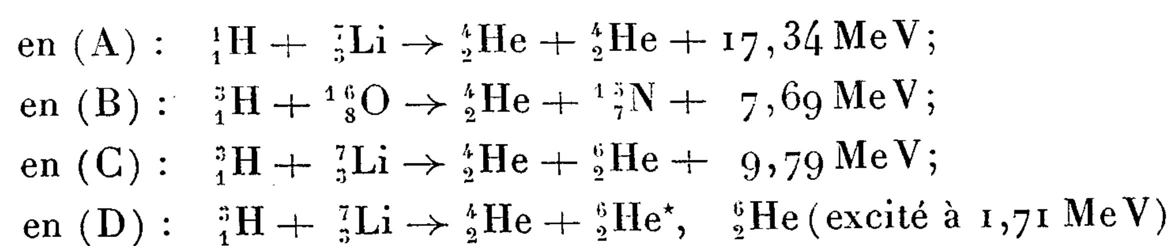
Fig. 3. — Nombre de traces en fonction du parcours pour les réactions $^{12}_{6}$C + $^{3}_{1}$H ([1]).
Mesureuse : Nelly Douvier.

([1]) Les flèches servent uniquement de point de repère et n'indiquent pas forcément la présence de groupes monocinétiques.

une plaque photographique qui recevait les produits de désintégration sous incidence rasante à 4°. On a choisi l'énergie incidente assez faible aux environs de 0,9 MeV afin de pouvoir arrêter les particules incidentes réfléchies tout en éliminant le moins possible les produits de désintégration. Les plaques obtenues ont été dépouillées et interprétées au Laboratoire de Physique Corpusculaire.

La désintégration du lithium 7 en cible mince a duré 4 h. On a choisi l'énergie incidente à $0{,}84 \pm 0{,}02$ MeV car cette valeur correspond à une résonance connue de ${}^{10}_{4}\mathrm{Be}$ à 17,91 MeV, ceci pour augmenter autant que possible le rendement.

On a observé les réactions suivantes (*fig.* 1) :



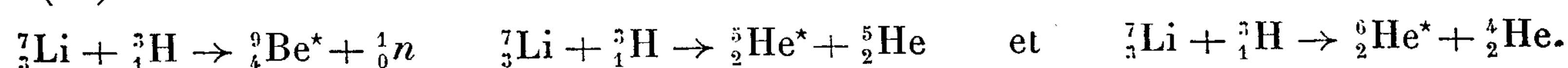
en (A) : ${}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{7}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 17{,}34\ \mathrm{MeV}$;

en (B) : ${}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{16}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} + 7{,}69\ \mathrm{MeV}$;

en (C) : ${}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{7}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{6}_{2}\mathrm{He} + 9{,}79\ \mathrm{MeV}$;

en (D) : ${}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{7}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{6}_{2}\mathrm{He}^{\star}$, ${}^{6}_{2}\mathrm{He}$ (excité à 1,71 MeV)

en (E) commencent les continuum des réactions :



${}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{9}_{4}\mathrm{Be}^{\star} + {}^{1}_{0}n$ ${}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{5}_{2}\mathrm{He}^{\star} + {}^{5}_{2}\mathrm{He}$ et ${}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{6}_{2}\mathrm{He}^{\star} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$.

La figure 2 indique le spectre des particules émises à 90° dans la désintégration du lithium 6 par des tritons de $0{,}90\ \mathrm{MeV} \pm 0{,}02$. On a observé la réaction suivante :



$${}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{5}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 15{,}15\ \mathrm{MeV}\ \text{en (C)},$$

ainsi que le continuum de la même réaction commençant en (D) et ceux de la réaction :



$${}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be}^{\star} + {}^{1}_{0}n.$$

Les pics (G) (H) (J) sont probablement dus à une contamination par le lithium 7.

La figure 3 correspondant à la désintégration du graphite en cible épaisse pour une énergie incidente de 0,96 MeV indique en (A) la réaction



$${}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + 4{,}635\ \mathrm{MeV}.$$

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélation angulaire des électrons de paires du rayonnement* γ *de* 4,43 MeV *du carbone* 12. *Mesure de la multipolarité de ce rayonnement.* Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Raymond Armbruster**, **Pierre Chevallier** et **André Gallmann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le noyau ${}^{12}\mathrm{C}$ présente un premier niveau excité à 4,43 MeV. Ce niveau peut être atteint par la réaction ${}^{9}\mathrm{Be}(\alpha, n){}^{12}\mathrm{C}$. Pour une énergie de 1,25 MeV des

(*) Séance du 23 janvier 1956.

particules α incidentes, obtenues par le générateur de Strasbourg, les seuls niveaux du ^{12}C atteints sont le niveau fondamental et le premier niveau excité. De ce niveau excité on retombe au niveau fondamental principalement par émission de rayonnement γ. Ce rayonnement γ est accompagné de paires de matérialisation interne, soit 14 paires pour 10 000 émissions γ (¹). Le coefficient correspondant a été mesuré par Mills et Mackin (²) et est en accord avec la multipolarité quadrupolaire électrique E (2) de ce rayonnement γ.

Harries (³) utilisant une chambre de Wilson a essayé de mesurer la multipolarité de ce rayonnement γ par la méthode de corrélation angulaire des paires de matérialisation interne, mais n'a pu conclure entre un rayonnement quadrupolaire électrique E(2) et dipolaire magnétique M(1).

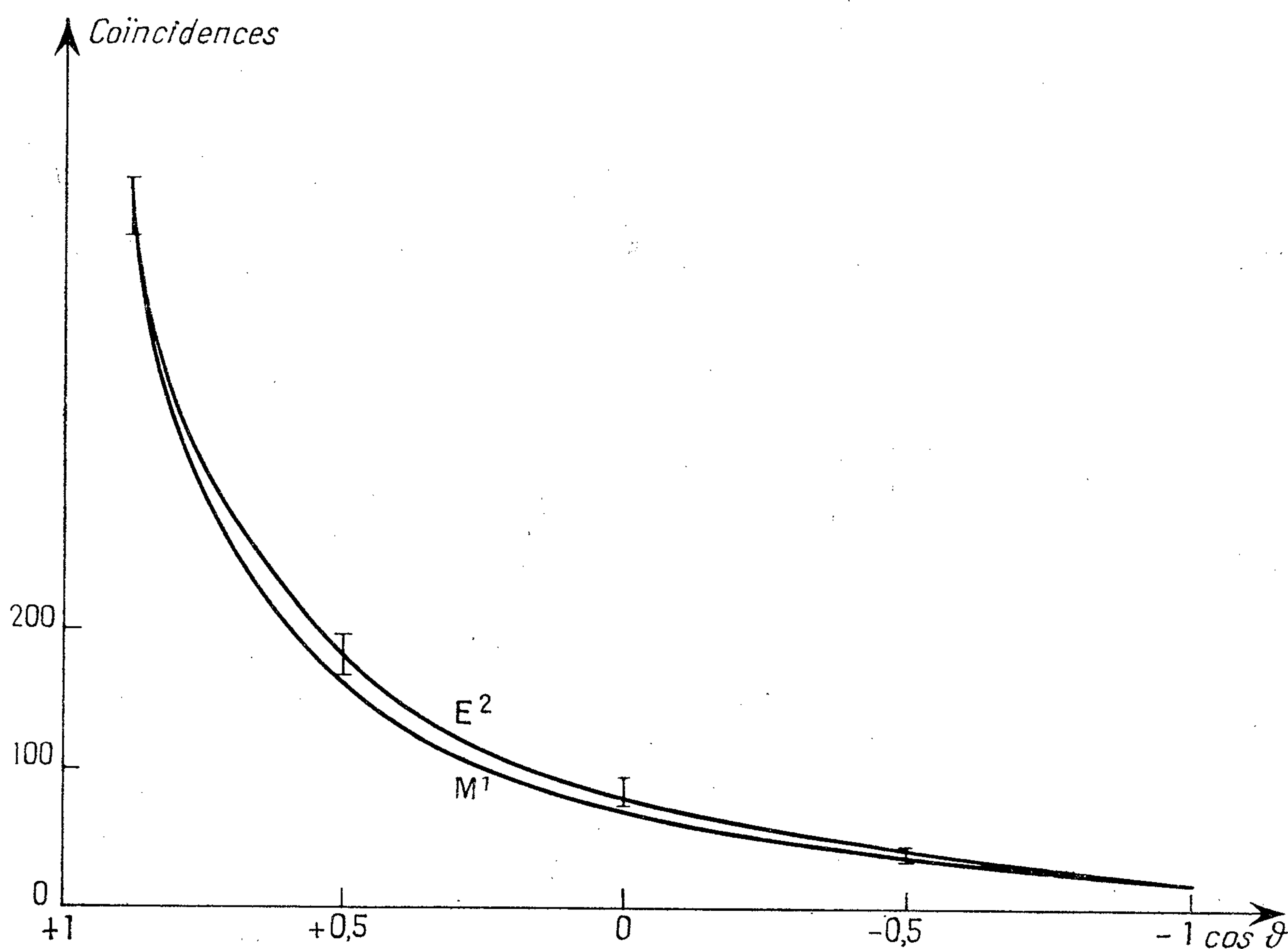


Fig. 1. — Corrélation angulaire des paires de matérialisation interne du niveau 4,43 MeV du carbone 12.

Nous avons repris cette expérience avec le spectromètre β à scintillation précédemment décrit par nous (⁴). La figure 1 représente les résultats obtenus.

(¹) *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 678.
(²) *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1206.
(³) *Proc. Phys. Soc.*, 67 A, 1954, p. 153.
(⁴) Gorodetzky, Armbruster, Chevallier, Gallman et Manquenouille, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 482.

Les courbes théoriques correspondant à M(1) et E(2) sont tracées sur la figure. On peut affirmer, compte tenu des erreurs, que les points se placent sur la courbe E(2). Par conséquent nous concluons à la multipolarité quadrupolaire électrique E(2) du rayonnement.

Ce résultat est, on le sait, le seul compatible avec les valeurs $J = 0^+$ pour le niveau fondamental du noyau ^{12}C et 2^+ pour le premier niveau excité.

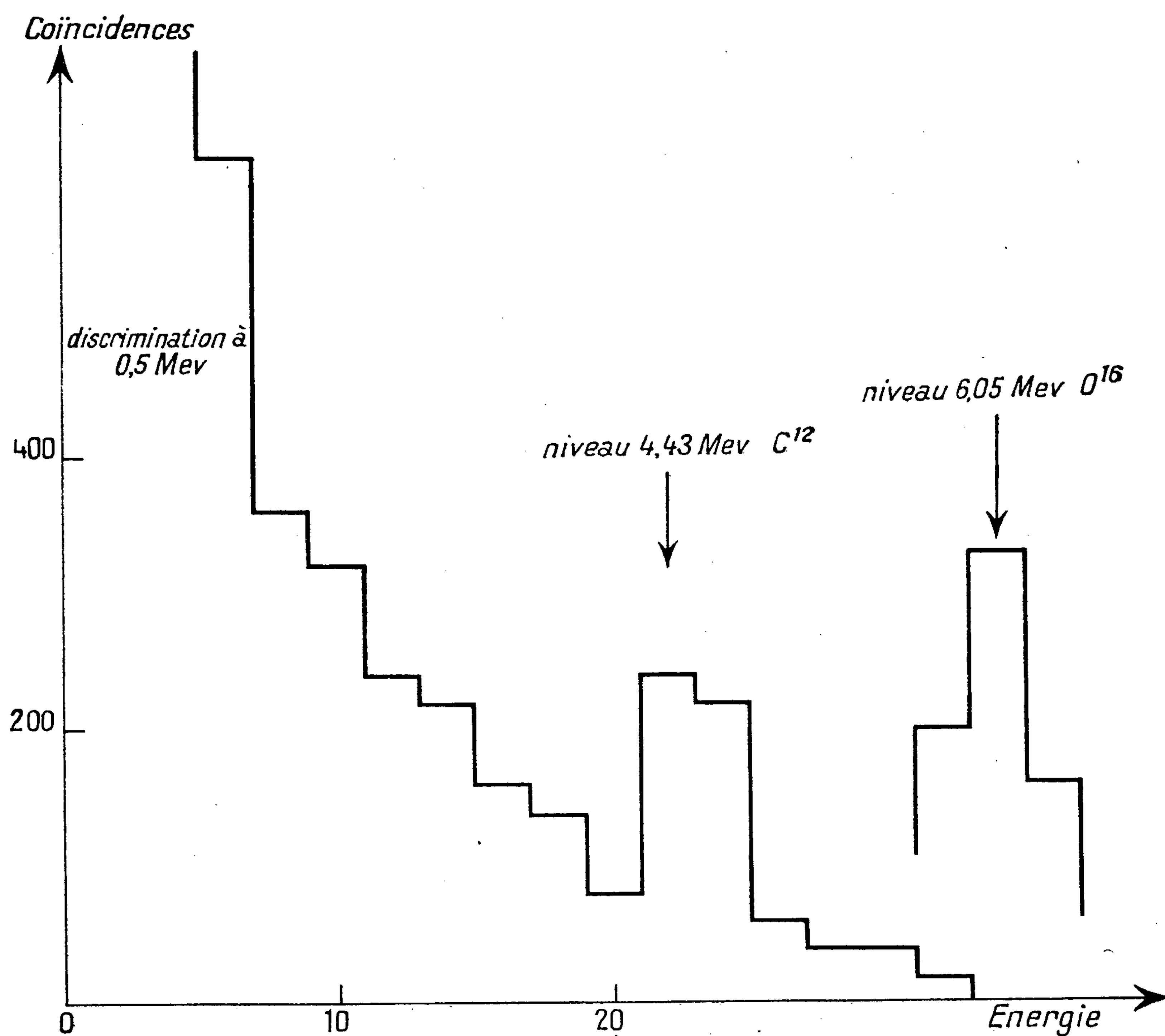


Fig. 2. — Spectre d'énergie à 30° des paires de matérialisation interne du niveau 4,43 MeV du carbone 12, et des coïncidences parasites neutrons-électrons, neutrons-positons et neutrons γ, Étalonnage par la raie monopolaire de 6,05 MeV de l'oxygène 16.

La particularité de sommation des canaux latéraux du spectromètre nous a permis d'extraire les paires de matérialisation interne du niveau 4,43 MeV du fond des coïncidences neutrons-γ, neutrons-électrons, neutrons-positons (*fig.* 2).

Les coïncidences neutrons-γ devenant particulièrement gênantes au-delà de 90°, nous n'avons pu obtenir des résultats suffisamment précis à partir de 120°.

Nous avions préalablement calibré le spectromètre avec la raie de conversion interne du ^{137}Cs et la raie monopolaire de ^{16}O (*fig.* 2). Les corrélations théoriques ont été calculées d'après les formules générales, intégrées sur le nombre magnétique *m* données par Rose (¹), Goldring (⁵), les sous-niveaux magnétiques de ce niveau de 4,43 MeV du ^{12}C étant également peuplés.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure du rendement de fluorescence* K *et étude des raies Auger* K *de* $^{99}_{43}Tc^*$ (6,04 h) *et* $^{115}_{49}In^*$ (4,5 h). Note (*) de Mme **Jeanne Laberrigue-Frolow** et M. **Pierre Radvanyi**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude, à l'aide d'un spectromètre β, des raies Auger K de $^{99}_{43}Tc^*$ et $^{115}_{49}In^*$ a permis, par comparaison avec les raies de conversion K de déterminer les rendements de fluorescence de la couche K; on trouve : pour $^{99}_{43}Tc$ $R_K = 0,70 \pm 0,03$ et pour $^{115}_{49}In$ $R_K = 0,87 \pm 0,03$. Les intensités partielles des groupes Auger KLL, KLX et KXY sont : 1; $0,48 \pm 0,06$; $0,050 \pm 0,010$ pour ^{99}Tc, et 1; $0,42 \pm 0,10$; $0,05 \pm 0,02$ pour ^{115}In.

Il importe, pour divers problèmes de Physique nucléaire (¹) de connaître la valeur exacte du rendement de fluorescence de la couche K, R_K. Malheureusement, les diverses déterminations faites jusqu'ici sont relativement peu concordantes.

L'étude, à l'aide d'un spectromètre β, des électrons Auger émis à la suite de la conversion interne d'un rayonnement γ nucléaire est un moyen approprié à des déterminations précises de R_K. Cette méthode a déjà été utilisée (²), (³), (⁴) pour des éléments de $Z > \sim 50$, domaine dans lequel la valeur de R_K varie peu avec Z.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de l'appliquer à des éléments de Z plus petit, domaine où R_K varie rapidement avec Z.

Nous avons choisi l'isomère de période 6,04 h du $^{99}_{43}Tc$ dont le rendement de fluorescence n'avait encore jamais été déterminé. De plus, le Commissariat à l'Énergie Atomique a pu nous fournir du ^{99}Tc séparé de ^{99}Mo, parfaitement sans entraîneur. Nous avons ainsi préparé par sublimation à l'air des sources, déposées sur des feuilles de LC 600 d'épaisseur $\sim 20\ \mu g/cm^2$, ayant un diamètre de 2 mm et sans épaisseur mesurable.

Nous avons effectué nos mesures à l'aide du spectromètre type Slätis-

---

(⁵) *Proc. Phys. Soc.*, 66 A, 1953, p. 341.

(*) Séance du 6 février 1956.

(¹) Voir par exemple la discussion dans : P. Radvanyi, (thèse), *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 584.

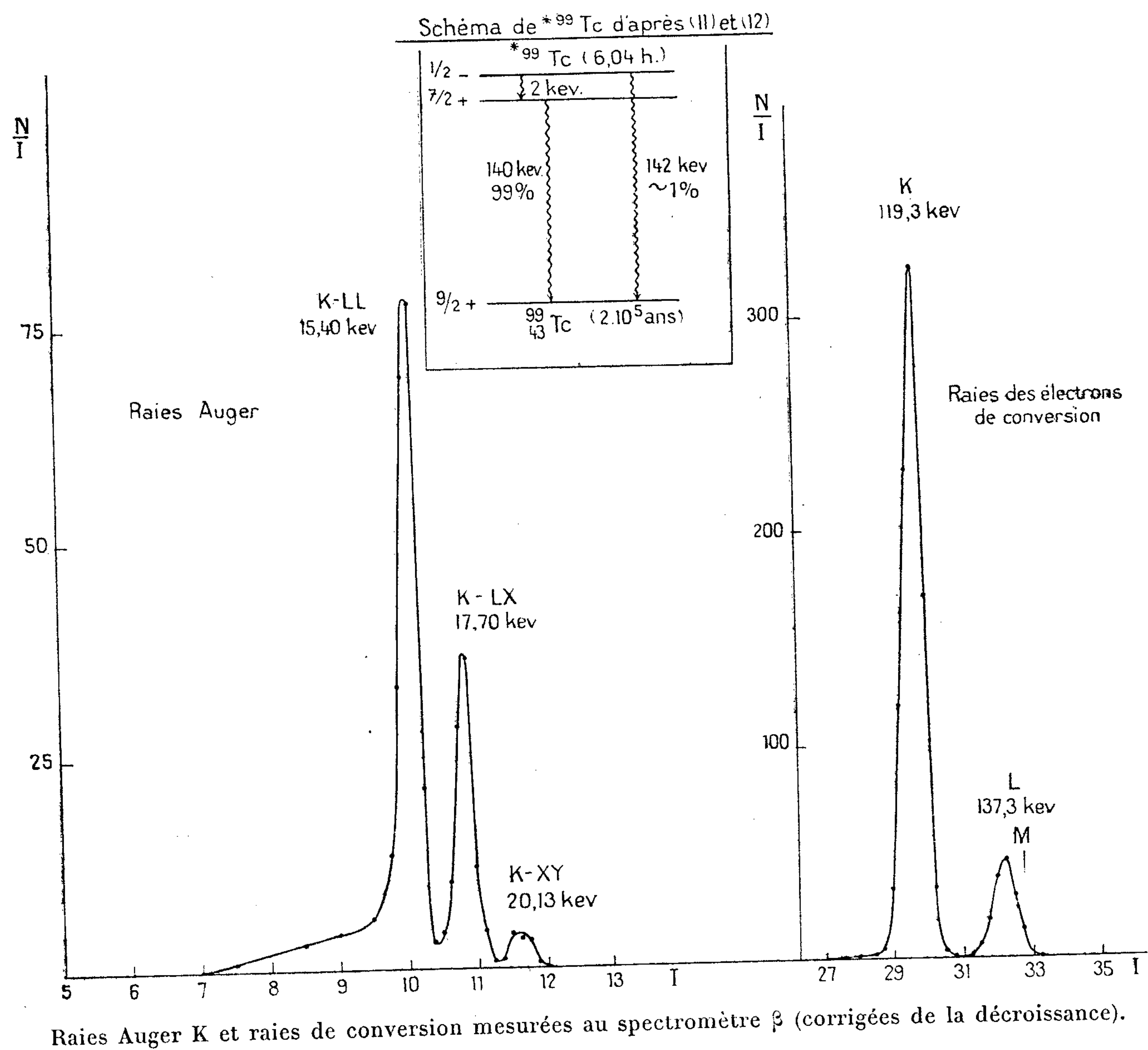
(²) Steffen, Huber et Humbel, *Helv. Phys. Acta.*, 22, 1949, p. 167.

(³) Huber, Humbel, Schneider et de Shalit, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 3.

(⁴) Broyles, Thomas et Haynes, *Phys. Rev.*, 89, 1953. p. 715.

Siegbahn du laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France. Le diaphragme utilisé correspondait à une résolution de 1,8 %.

La fenêtre du compteur Geiger (de diamètre 8 mm, située sur sa paroi latérale) était en formvar d'épaisseur ~ 60 μg/cm², sans grille de support. Nous avons déterminé la correction due à l'influence de cette fenêtre en relevant le spectre β^-, de forme bien connue, d'une source de ^{35}S séparée par une méthode pratiquée et mise au point par M. Marius Chemla au Laboratoire, puis préparée de la même façon que la source de ^{99}Tc.



Raies Auger K et raies de conversion mesurées au spectromètre β (corrigées de la décroissance).

Les résultats obtenus, compte tenu de la décroissance du $^{99}_{43}Tc^*$, sont reproduits sur la figure. On voit que les trois groupes K-L-L; K-L-X; K-X-Y de raies Auger K du $^{99}_{43}Tc^*$ sont bien résolus, ainsi que les raies de conversion K et L + M du γ de 140 keV [les électrons de conversion du γ de 142 keV (1 %) ne se distinguent pas de ces derniers].

La comparaison de l'aire des raies Auger, corrigées de l'influence de la fenêtre du compteur β, à l'aire de la raie de conversion K conduit, pour le

rendement Auger à la valeur $R_A = 0,30 \pm 0,03$, d'où

$$(R_K)_{Z=43} = 0,70 \pm 0,03$$

Nous avons également étudié les raies Auger K et les raies de conversion du γ de 334 keV de l'isomère ${}^{115}_{49}In^*$ (4, 5h) avec le même dispositif expérimental, mais avec une source dont l'épaisseur était supérieure à celle de ${}^{99}_{43}Tc$. Nous trouvons $R_A = 0,13 \pm 0,03$, soit

$$(R_K)_{Z=49} = 0,87 \pm 0,03.$$

Nous avons porté, dans le tableau suivant, quelques valeurs de rendements de fluorescence pour Z = 43 et 49, tirées de la littérature.

		$_{43}$Tc.	$_{49}$In.
Résultats expérimentaux	Nos mesures	0,70 ± 0,03	0,87 ± 0,03
	Autres auteurs	–	0,82 ± 0,02 (5)
	Interpolations de mesures voisines Roos (6)	0,736	0,83
Courbes	Broyles et al. (empirique) (4)	0,78	0,84
	Burhop (semi-empiriques)	0,75 (7) 0,76 (8)	0,84 (7) 0,83 (8)
Théorie (interpolation des calculs)	Burhop (7)	0,725	0,82 0,80
	Rubenstein et Snyder (9)	0,80	0,87

D'après cette comparaison, notre valeur de R_K est pour Tc, en dessous de la moyenne des autres valeurs, et pour In, au-dessus.

La comparaison des aires des trois groupes de raies Auger, donne, pour les intensités partielles les résultats suivants :

Intensités relatives des groupes Auger.	Valeurs expérimentales. Nos valeurs.		Autres auteurs.			Valeurs théoriques.	
	$_{43}$Tc.	$_{49}$In.	[3] Ag.	[10] Ag.	[4] In.	[7] Ag.	[9] Ag
K-L-L....	1	1	1	1	1	1	1
K-L-X....	0,48 ± 0,06	0,42 ± 0,10	0,493	0,73	0,417	0,715	0,312
K-X-Y....	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,054	0,07	0,076	0,102	0,022

Les intensités relatives que nous avons mesurées, et qui d'après la théorie varient peu avec Z sont en accord avec les mesures spectrométriques de (3), (4) mais sont par contre en désaccord avec les mesures de (10) et avec les résultats

(5) HARRISON, CRAWFORD et HOPKINS, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 841.

(6) ROOS, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 401.

(7) E. H. S. BURHOP, *the Auger effect*, Cambridge University press., 1952, p. 44-51.

(8) E. H. S. BURHOP, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 625.

(9) *Phys Rev.*, 97, 1955, p. 1653 et résultats communiqués avant publication.

(10) JOHNSON et FOSTER, *Canad. J. Phys.*, 31, 1953, p. 469.

théoriques de Burhop et Pincherlee ([7]) et de Rubenstein et Snyder ([9]). Il semble que le calcul théorique de ces intensités ne soit pas encore satisfaisant.

La comparaison des raies de conversion K et L + M a donné pour le γ de 140 keV de ^{99}Tc : $K/(L+M) = 5,87 \pm 0,12$, en accord avec la valeur $6,08 \pm 0,50$ de ([11]); et pour le γ de 334 keV de ^{115}In : $K/(L+M) = 3,75 \pm 0,15$, en accord avec les déterminations précédentes ([13]) ([14]).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le dosage, en présence de fer, de l'uranium dans les phosphates de Gafsa (Tunisie).* Note (*) de MM. **Roger Lumbroso, Jean Petit** et **Joseph Spiteri**, présentée par M. Louis Hackspill.

Diverses méthodes ont été déjà utilisées pour doser l'uranium dans les phosphates tunisiens. La méthode simple proposée ici permet d'effectuer le dosage en présence de quantités importantes de fer et d'obtenir des résultats dignes de foi, qui sont ensuite comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs. Ces valeurs corrrespondent à 0,0023 % d'uranium élémentaire comptés sur la masse totale du minerai.

Le dosage de l'uranium dans les phosphates d'Afrique du Nord a déjà été effectué par plusieurs méthodes :

— par fluorométrie ([1]);

— par utilisation des compteurs Geiger à fenêtres fines, des compteurs à scintillations et des émulsions nucléaires ([2]);

— par une méthode autoradiographique ([3]).

En ce qui concerne le dosage dans le minerai en provenance de Gafsa, un procédé d'extraction permet de séparer le fer, l'uranium et les autres métaux en faible quantité, de la masse totale du minerai.

La méthode utilisée ici, tient surtout compte de l'influence des quantités élevées de fer par rapport à l'uranium dosé, risquant d'amener des perturbations sérieuses dues à l'absorption importante du rayonnement de l'uranium par le fer. Des essais préliminaires, dans des conditions analogues de concentration, indiquaient effectivement une absorption variant entre 40 % et 60 % du rayonnement total.

([11]) Medicus, Maeder et Schneider, *Helv. Phys. Acta*, **24**, 1951, p. 72.

([12]) Michelich, Goldhaber et Wilson, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 972.

([13]) Graves, Langer et Moffat, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 344.

([14]) Varma et Mandeville, *Phys. Rev.*, **97**, 1955, p. 977.

(*) Séance du 6 février 1956.

([1]) A. A. Guntz, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 868.

([2]) C. F. G. Delaney, C. N. E. Matthews et J. H. J. Poole, *Sc. Proc. Roy. Dublin Soc.*, **26**, 1953, p. 165-172.

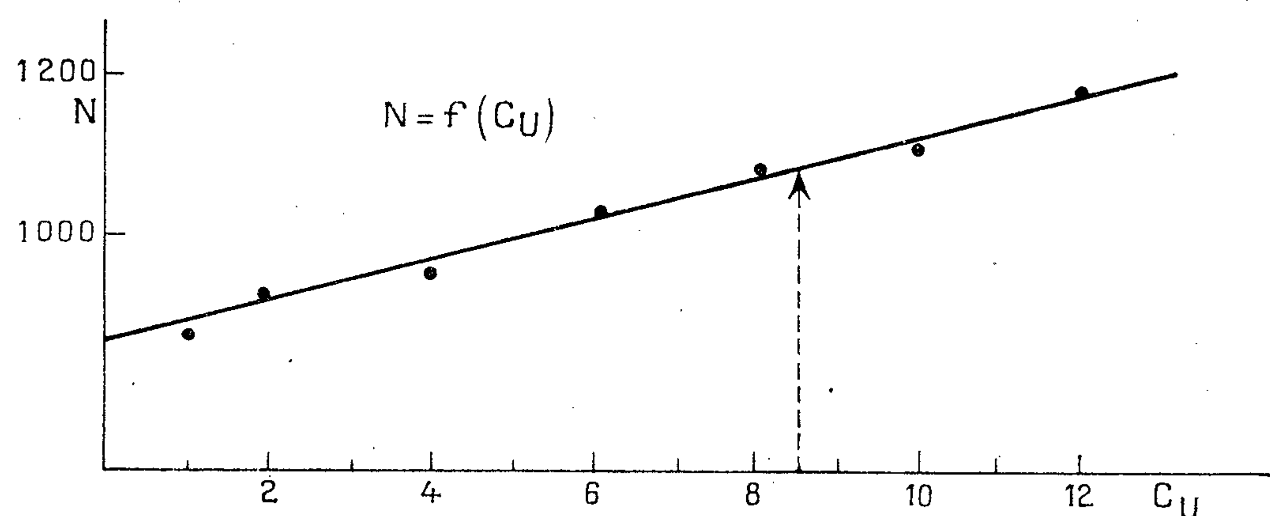
([3]) C. F. Davidson et D. Akkin, *Geol. Survey (G. B.) and Museum, Atomic Energy Division Rpt*, **24**, 1952, 16 pages.

Nous avons employé une méthode permettant de se référer à une gamme d'étalons adaptée aux conditions particulières du dosage, la suite des opérations étant dans l'ordre :

1° Dosage du fer dans la solution chlorhydrique à étudier.

2° Réalisation d'une gamme d'étalons, contenant tous cette même quantité de fer et des quantités croissantes d'un sel d'uranium.

3° Mesure de l'activité de ces différents étalons suivie de l'établissement de la courbe ci-dessous.



N : Activité de l'échantillon présenté au compteur Geiger; fenêtre mica 1 7 mg/cm².
C_U : Concentration en uranium métal; 1 unité = $4,75.10^{-4}$ g/ml.

La courbe est une droite permettant de déduire facilement la concentration de la solution à doser par une simple mesure de son activité.

Le résultat de ce dosage donne une teneur en uranium métal, comptée sur la masse du minerai de 0,0023 %, soit en oxyde U_3O_8 de 0,0027 %.

Ces chiffres correspondent, du moins par leur ordre de grandeur, à ceux trouvés par :

Delaney, Matthews et Poole [2] : 0,005 % en oxyde;

Davidson et Akkin [3] : 0,004 % en oxyde;

mais diffèrent notablement de celui trouvé par A. A. Guntz [1] 0,005 à 0,01 % en uranium métal, chiffre repris par Kovarski en 1954 au Congrès de Chimie Industrielle de Bruxelles.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de β-alcoxycétones en milieu basique et réactivité du système* $O{=}\overset{0}{C}{-}\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}{-}$. Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Robert Luft**, présentée par M. Marcel Delépine.

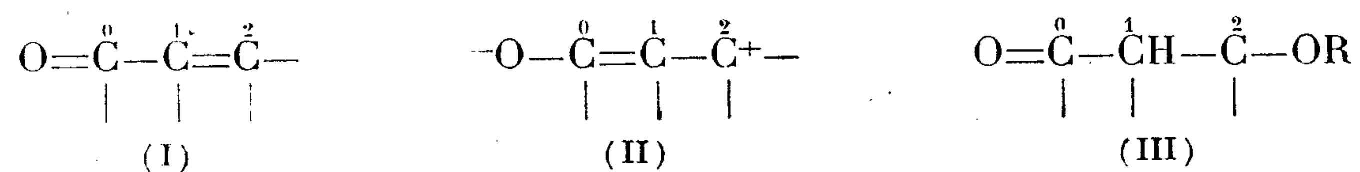
Dans la réaction de β-alcoxylation en milieu basique l'addition de l'alcool sur la cétone α, β-éthylénique dépend étroitement de la réactivité de la double liaison éthylénique. Avec les conditions opératoires choisies, la présence d'un groupement méthyle sur le carbone C_1 empêche totalement l'addition.

(*) Séance du 6 février 1956.

Dans un Mémoire récent (1) nous avons montré qu'au cours de l'étude de la cétolisation mixte de la méthyl-4 pentanone-2 avec l'éthanal nous avions isolé, à côté des produits de condensation attendus, un composé non identifié. Depuis nous avons caractérisé ce produit comme étant la méthyl-6 méthoxy-2 heptanone-4 formée par addition de l'alcool méthylique de la solution alcoolique de catalyseur sur la cétone α, β-éthylénique.

Cette réaction secondaire, qui a lieu en proportions assez importantes dans le cas cité, est à rapprocher de celle d'hydratation des cétones α, β-éthyléniques (2) et mérite à ce titre une étude particulière. En effet, si quelques chercheurs (3), (4), (5) ont signalé la formation de telles β-alcoxycétones, nous n'avons cependant pas trouvé d'étude d'ensemble qui permette d'établir des relations entre les configurations des cétones et des alcools et leurs réactivités réciproques.

L'addition nucléophile du groupe alcoxyle s'effectue sur le carbone C_2 dont le caractère électrophile dépend essentiellement de la contribution de la forme mésomère polaire (II). Le proton se fixe sur le carbone C_1.



Dans cette Note nous avons rassemblé un certain nombre de résultats des recherches relatives à l'étude du mécanisme de la réaction d'addition (HOH, ROH, Br_2) sur la double liaison éthylénique soit simple, soit engagée dans une fonction complexe. Nous ne mesurons pas ici les réactivités à l'aide de données cinétiques précises, mais, si l'on suppose des mécanismes réactionnels analogues pour toutes ces additions, les rendements en alcoxycétone obtenus dans des conditions semblables peuvent être, dans une certaine mesure, comparés et nous donnent une première approximation de la valeur de ces réactivités.

Pour présenter les résultats nous situerons les substitutions des cétones α, β-éthyléniques en nous aidant de la notion de « structure limite » de la fonction complexe O=C—C=C—, notion qui sera développée en détail

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1150.

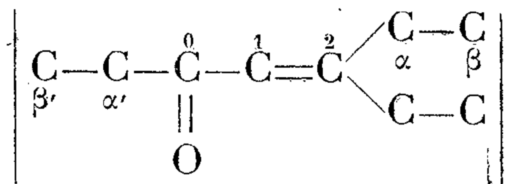
(2) Étude en cours : J. E. Dubois et F. Becker, communication privée.

(3) A. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 544-546.

(4) I. N. Nazarow et coll., *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.* (Cl. sc. chim.), 1946, p. 236-239 cité d'après *Chem. Abstr.*, 42, 1948, p. 7739*c*.

(5) Ch. Dufraisse et Demontvignier, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, p. 41.

ultérieurement :



Cette structure limite met en évidence les deux régions α, β et α′, β′ de substitutions possibles à côté de celle formée par les carbones fonctionnels C_1 et C_2.

1. *Importance de la structure de la cétone.* — Dans une série d'essais nous avons fait réagir le méthanol sur les cétones α, β-éthyléniques réunies dans le tableau I.

TABLEAU I.

Type de fonction complexe.	Cétone α, β-éthylénique.	Substitutions en β′.	α′.	1.	2.	α.	β.	Rend. brut (%).
A. O=C—C=CH₂...	Buténone-1.3		+	+	+			90
	Méthyl-2 buténone-1.3		+	Me	+			0
B. O=C—C=CH.....	Penténone-3.2		+	+	+	+		70
	Méthyl-3 penténone-3.2		+	Me	+	+		0
	Méthyl-4 hexénone-4.3	+	+	Me	+	+		0
	Méthyl-6 hepténone-2.4	2 Me	+	+	+	+		90
	Méthyl-3 décénone-3.2		+	Me	+	+	+	0
C. O=C—C=C—....	Méthyl-4 penténone-3.2		+	+	Me	+		12

Tous ces essais ainsi que ceux rapportés dans le tableau II ont été effectués à températures ambiante et en présence de potasse. La quantité de catalyseur utilisée pour chaque opération est du même ordre de grandeur que celle de nos opérations de cétolisation ([1]).

Il ressort du tableau I que le méthanol peut être fixé sur les trois types A, B, C de cétones α, β-éthyléniques. *Pour les cétones méthylées sur le carbone* C_1, *l'addition n'a pas lieu à ce stade.* Diverses interprétations soumises actuellement à l'épreuve d'essais plus systématiques sont possibles : le groupe méthyle peut limiter le caractère électrophile de C_2 par effet inductif, il peut stabiliser la forme normale conjuguée I par hyperconjugaison de la double liaison $C_1=C_2$ ou encore bloquer par effet stérique l'approche des carbones réactifs C_1 et C_2.

2. *Importance de la structure de l'alcool.* — Dans une autre série d'essais, nous avons étudié la fixation de divers alcools sur la méthyl-6 hepténone-2.4.

TABLEAU II.

Alcool	MeOH.	EtOH.	*n*-PrOH.	*i*-PrOH	*n*-BuOH.	*t*-BuOH.	Glycol.
Rendement brut (%)	90	76	60	0	45	0	0

On voit que les alcools primaires s'additionnent facilement et que le rendement de l'addition décroît lorsque la chaîne alcoyle s'allonge.

Les rendements sont nuls pour l'isopropanol et le triméthylcarbinol. Ces échecs peuvent être attribués dans une certaine mesure au facteur stérique, car si Hoffmann (3) n'a pas réussi à fixer l'isopropanol sur l'oxyde de mésityle, il a néanmoins pu additionner les alcools isobutylique et isoamylique primaire sur la même cétone. Un autre échec a été enregistré avec le glycol dont la molécule est fortement associée.

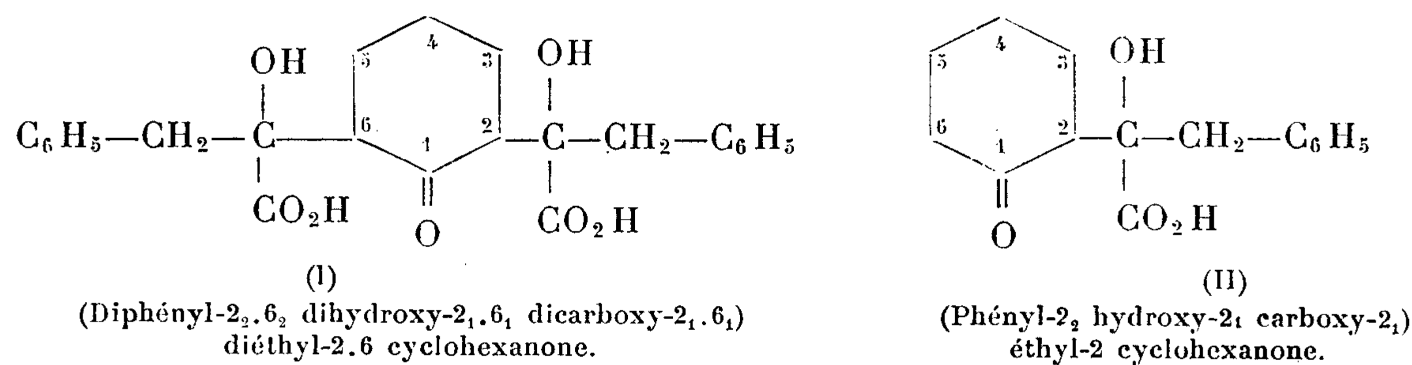
En conclusion, nous pouvons dire que ces premiers résultats d'une étude de la réactivité de la fonction complexe O=C—C=C— nous permettent déjà de prévoir pour quelles cétolisations mixtes effectuées en présence de potasse alcoolique il y a lieu d'envisager la réaction secondaire de β-alcoxylation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de la cyclohexanone avec l'acide phénylpyruvique.* Note de MM. **Johan Kristensen** et **Paul Cordier**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide phénylpyruvique se condense avec la cyclohexanone en milieu aqueux alcalin en donnant deux composés : un acide α-alcool γ-cétonique résultant de l'association équimoléculaire des deux corps, un diacide di-α-alcool γ-cétonique formé par l'union d'une molécule de cétone et de deux molécules d'acide α-cétonique. On a examiné l'action des acides sulfurique et chlorhydrique, ainsi que l'hydrogénation.

Une étude systématique (1) nous a permis de constater que le sel de sodium de l'acide phénylpyruvique réagit en milieu aqueux équimoléculaire avec la cyclohexanone en présence de potasse (concentration alcaline libre 3 %), à la température voisine de 0°, le contact étant maintenu huit jours. Par traitement du mélange nous avons pu séparer par l'éther un composé insoluble purifié dans l'acide acétique. On obtient ainsi avec un rendement de 28 % environ un diacide F 285°.

L'analyse centésimale, les déterminations de poids moléculaire par acidimétrie et par la méthode cryoscopique de Rast correspondent à la constitution globale $C_{24}H_{26}O_7 = 426$. Le composé est un diacide di-α-alcool γ-cétonique résultant de l'union d'une molécule de cyclohexanone et de deux molécules d'acide phénylpyruvique



(I)
(Diphényl-2₂.6₂ dihydroxy-2₁.6₁ dicarboxy-2₁.6₁) diéthyl-2.6 cyclohexanone.

(II)
(Phényl-2₂ hydroxy-2₁ carboxy-2₁) éthyl-2 cyclohexanone.

(semicarbazone $F_{déc.}$ 254°, dinitrophénylhydrazone $F_{déc.}$ 226°).

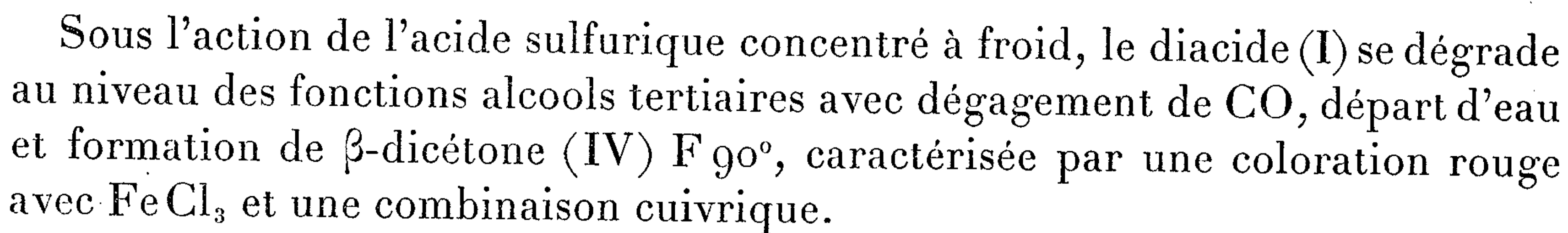
(1) Johan Kristensen, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Strasbourg, 1955.

Les propriétés et les faits que nous rapportons sont en faveur de la constitution (I). Comme dans le cas des acides α-alcools γ-cétoniques antérieurement étudiés ([2]), ([3]), ce diacide est instable en milieu alcalin avec régénération à chaud des constituants.

La liqueur éthérée obtenue après séparation du composé précédent est épuisée par une solution de bicarbonate de potassium au 1/10e. L'acidification donne un précipité sirupeux qui est séparé et repris par l'éther; par évaporation du solvant, on obtient au bout de quelques jours une masse cristalline qui est purifiée par trituration dans le benzène à froid. Le produit isolé F 127° est obtenu avec un rendement de 15 %. L'analyse, les déterminations de poids moléculaire par acidimétrie et par la méthode de Rast sont en accord avec la structure d'un monoacide $C_{15}H_{18}O_4 = 262$. Ce composé est également rapidement décomposé en milieu alcalin avec régénération de l'acide phénylpyruvique et de la cyclohexanone, nous lui attribuons la formule (II) d'un acide α-alcool γ-cétonique formé par l'union équimoléculaire de l'acide cétonique et de la cyclohexanone.

La condensation opérée sur un large excès de cétone permet de doubler le rendement en ce dernier acide.

Sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° le diacide (I) donne après purification un monoacide éthylénique F 118° de structure $C_{24}H_{24}O_6 = 408$, ce corps donne par oxydation permanganique de l'aldéhyde benzoïque et se décompose sous l'action de la soude à l'ébullition avec formation d'aldéhyde benzoïque et d'acide phénylpyruvique. Nous proposons sous toute réserve pour cet acide la formule (III) permettant d'interpréter les réactions observées



Sous l'action de l'acide sulfurique concentré à froid, le diacide (I) se dégrade au niveau des fonctions alcools tertiaires avec dégagement de CO, départ d'eau et formation de β-dicétone (IV) F 90°, caractérisée par une coloration rouge avec $FeCl_3$ et une combinaison cuivrique.

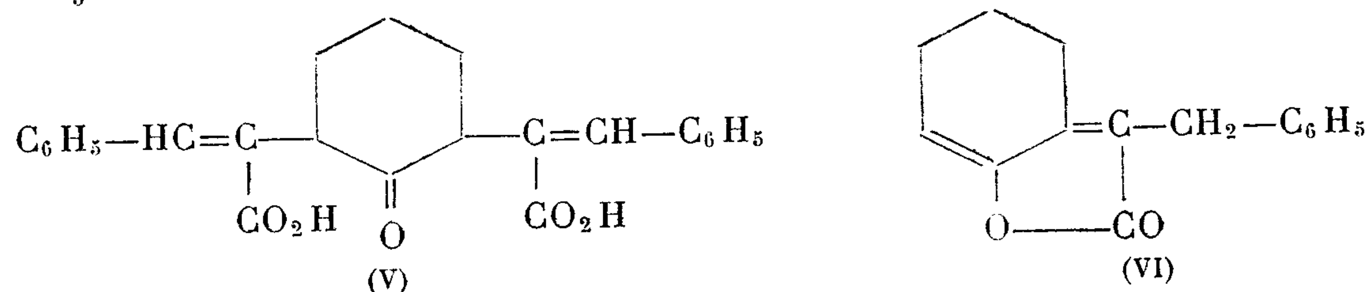
Sous l'action de l'acide sulfurique dilué au 1/3 dans l'acide acétique à froid l'acide (I) donne un diacide diéthylénique (V) F 181°, la structure de ce corps a été précisée par oxydation permanganique qui donne de l'aldéhyde benzoïque

---

([2]) P. Cordier, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1440; **205**, 1937, p. 918; **225**, 1947, p. 330.

([3]) J. Kristensen et P. Cordier, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2419.

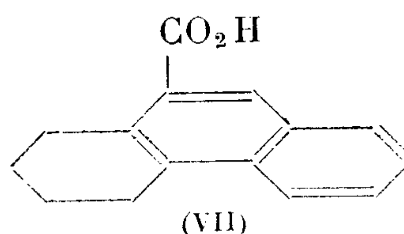
et un acide di-$\alpha.\gamma$-cétonique caractérisé par la coloration rouge donnée avec $FeCl_3$



(V) (VI)

Le monoacide alcool (II) sous l'influence de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° donne une lactone éthylénique F 91° (VI) à côté d'un acide éthylénique correspondant F 98°; l'acide sulfurique dilué au 1/3 dans l'acide acétique à froid conduit au même acide.

Par action de l'acide sulfurique concentré l'acide (II) ne donne aucune dégradation apparente, on isole un composé acide F 210° dont la composition s'accorde avec la structure d'un dérivé dihydrophénanthrénique (VII)



(VII)

L'hydrogénation de l'acide (III) par le borohydrure de potassium conduit à une petite quantité d'acide $\alpha.\gamma$-alcool F 184° et surtout de lactone correspondante F 164°; l'hydrogénation catalytique par le nickel de Raney donne une lactone isomère F 121°.

Les essais semblables d'hydrogénation de l'acide (I) ont échoué, sans doute peut-on attribuer à l'empêchement stérique la difficulté de réactivité dans ce cas du carbonyle.

Dans un but comparatif nous avons étudié le comportement de l'*o*-méthylcyclohexanone vis-à-vis du même acide α-cétonique. La condensation est réalisée en milieu hydroalcoolique avec une concentration de potasse libre de 3 %. On a isolé un seul monoacide α-alcool γ-cétonique F 154° résultant de l'union équimoléculaire de la cétone et de l'acide α-cétonique dont nous poursuivons l'étude. Ce composé est rapidement décomposé en milieu alcalin à chaud avec régénération des constituants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du nitrile acrylique sur les dithiocarbamates N-monosubstitués.* Note de MM. **Raymond Delaby**, **Robert Damiens** et Mme **Robert Seyden-Penne**, présentée par M. Marcel Delépine.

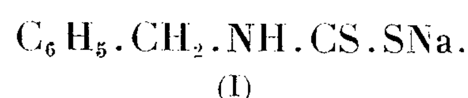
Les dihtiocarbamates de β-cyanoéthyle N-monosubstitués sont décomposés en milieu alcalin en isothiocyanate et β-mercaptopropionitrile, ce qui rend nécessaire l'utilisation d'un subterfuge pour leur préparation : le nitrile acrylique agit non pas sur le sel de sodium de l'acide dithiocarbamique, mais sur le sel d'amine et en présence d'acide acétique. Sont décrites diverses transformation des composés obtenus.

Nous avons montré (¹) que le nitrile acrylique réagissait avec les dithiocarbamates de sodium N-disubstitués en formant les esters de β-cyanoéthyle correspondants, que le produit de départ soit une monoamine secondaire ou une diamine bisecondaire :



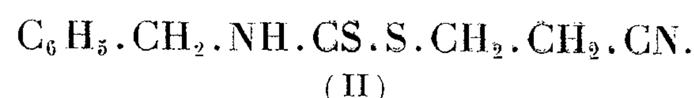
$$RR'N.CS.S.CH_2.CH_2.CN.$$

Au cours de ces expériences, nous avions remarqué que, dans des conditions identiques, l'action du nitrile acrylique sur les dithiocarbamates de sodium N-monosubstitués, ne conduisait pas au même résultat. Nous décrirons ici, à titre d'exemple, les observations que nous avons pu faire à ce sujet avec le N-benzyldithiocarbamate de sodium (I) et valables pour les composés semblables dérivés d'amines primaires.



$$C_6H_5.CH_2.NH.CS.SNa. \quad \text{(I)}$$

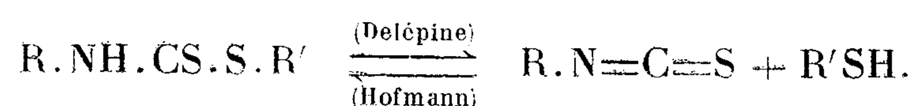
Opposé au nitrile acrylique en solution aqueuse, entre 0 et 20°, le composé (I) fournit un mélange de produits d'où une chromatographie sur alumine nous a permis de retirer successivement de l'isothiocyanate de benzyle et du thiodipropionitrile : il reste toujours une importante fraction (50 à 60 %) de la matière première non transformée. Enfin, nous n'avons pas identifié, dans le mélange, le produit attendu de la cyanoéthylation : le N-benzyldithiocarbamate de β-cyanoéthyle (II) :



$$C_6H_5.CH_2.NH.CS.S.CH_2.CH_2.CN. \quad \text{(II)}$$

Par contre, celui-ci a pu être préparé avec un excellent rendement en opposant au nitrile acrylique le N-benzyldithiocarbamate de benzylamine en présence d'acide acétique. Celui-ci mobilise la benzylamine libérée au cours de la réaction et empêche ainsi sa condensation avec le nitrile acrylique : on peut aussi invoquer le rôle d'agent tampon qu'il est susceptible de jouer dans ces conditions. Quoi qu'il en soit, l'absence d'acide acétique ou son remplacement par un acide minéral diminue considérablement le rendement en ester de β-cyanoéthyle (II).

La décomposition des esters de l'acide dithiocarbamique N-monosubstitué a été décrite par M. Delépine (²) : sous l'effet de la chaleur, il se forme un thiol et un isothiocyanate, réaction inverse de celle qui conduisit A.W. Hofmann (³) à la synthèse des esters de l'acide dithiocarbamique :



$$R.NH.CS.S.R' \underset{\text{(Hofmann)}}{\overset{\text{(Delépine)}}{\rightleftharpoons}} R.N{=}C{=}S + R'SH.$$

(¹) R. Delaby, R. Damiens et Mme R. Seyden-Penne, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 121 ; 239, 1954, p. 1645.

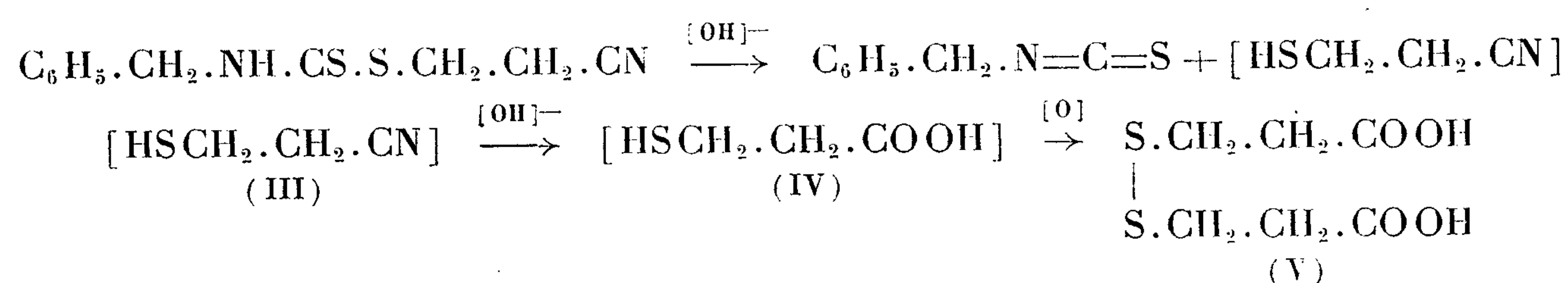
(²) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 27, 1902, p. 812 ; *Ann. Chim.*, 29, 1903, p. 102.

(³) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12, 1869, p. 362.

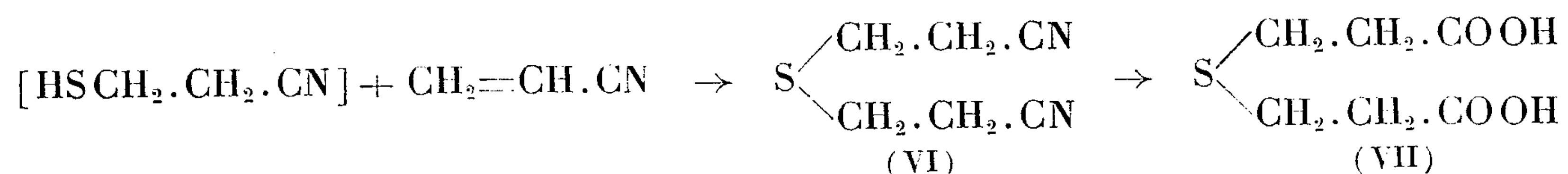
Les amines ou l'ammoniac, à 100° en tube scellé, se comportent de la même manière cependant que l'isothiocyanate formé donne avec l'amine ou l'ammoniac une thiourée.

Les conditions, assez sévères, de ces réactions sont loin d'être réalisées dans nos expériences (solution diluée, température entre 0 et 20°) si bien que le phénomène rapporté ici doit trouver plutôt une explication dans les propriétés singulières du composé (II).

A. En milieu alcalin, le dérivé (II) présente, en effet, une fragilité particulière. Il se décompose à froid, sous l'action de l'hydroxyde de sodium, en isothiocyanate de benzyle et β-mercaptopropionitrile qui, étant en présence d'ions OH^- en excès, s'hydrolyse en acide β-mercaptopropionique (IV), oxydable par l'iode en acide β.β'-dithiodipropionique (V).

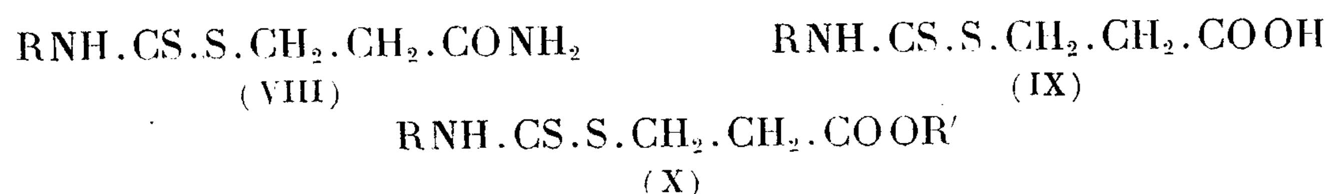


Effectuée en présence de nitrile acrylique, cette réaction conduit encore à l'isothiocyanate de benzyle mais le β-mercaptopropionitrile (III) intermédiaire se combine au nitrile acrylique en formant le thiodipropionitrile (VI) hydrolysable en acide thiodipropionique (VII)



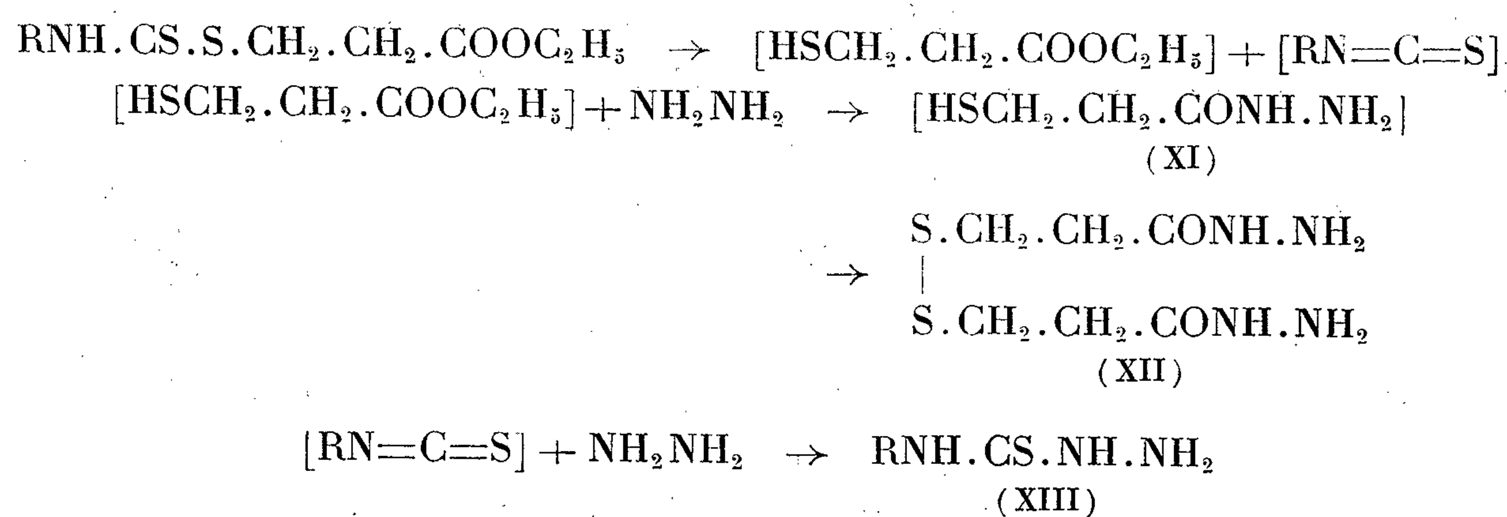
Ces résultats permettent d'envisager comme probable la formation intermédiaire d'un composé tel que (II) lors de la condensation du nitrile acrylique avec les dithiocarbamates alcalins (I). La discussion du mécanisme de cette réaction dépasse le cadre de cette Note et sera indiquée ultérieurement dans un autre recueil.

B. En présence d'acide minéral, les dithiocarbamates de β-cyanoéthyle, tel que (II), sont stables. L'hydratation de la fonction nitrile se produit sous l'effet de l'acide sulfurique, concentré et à 0° pour conduire à l'amide (VIII), dilué et à chaud pour donner l'acide (IX) estérifiable par les procédés usuels.



L'ester (X), traité par l'hydrate d'hydrazine à froid, ne forme pas l'hydrazide attendu. L'alcalinité du milieu provoque la scission de la molécule, vrai-

semblablement en β-mercaptopropionate d'éthyle et isothiocyanate intermédiaires. Ces composés, se trouvant en présence d'hydrazine conduisent au β-mercaptopropionhydrazide (XI) d'une part, oxydable à l'air en β.β'-dithiodipropionhydrazide (XII), et au thiosemicarbazide (XIII) d'autre part. Les composés (XII) et (XIII) sont seuls isolés au terme de la réaction.



$$RNH.CS.S.CH_2.CH_2.COOC_2H_5 \rightarrow [HSCH_2.CH_2.COOC_2H_5] + [RN{=}C{=}S]$$

$$[HSCH_2.CH_2.COOC_2H_5] + NH_2NH_2 \rightarrow \underset{(XI)}{[HSCH_2.CH_2.CONH.NH_2]}$$

$$\rightarrow \underset{(XII)}{\begin{matrix} S.CH_2.CH_2.CONH.NH_2 \\ | \\ S.CH_2.CH_2.CONH.NH_2 \end{matrix}}$$

$$[RN{=}C{=}S] + NH_2NH_2 \rightarrow \underset{(XIII)}{RNH.CS.NH.NH_2}$$

Le dihydrazide (XII) (F 128°) est identifié au produit de synthèse préparé à partir de l'acide (V). La duplication de la molécule par rapport au thiol (XI) est mise en évidence par la mesure du poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique).

Nous indiquons ci-dessous les points de fusion de quelques-uns des dérivés préparés au cours de cette étude.

R................	CH_3.	C_2H_5.	$C_6H_5CH_2$.	$C_6H_5CH_2.CH_2$.
Nitriles (II)..........	38°	91°	54°	54°
Amides (VIII)........	–	118	157-158	139
Acides (IX)..........	85	94 (4)	94	–
Esters (X)...........	–	43	huileux	–

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des diazoïques sur les sels de diméthyl-1.2 benzoxazolium*. Note de MM. **François Pierrot** et **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

Description des colorants obtenus par action des diazoïques dérivés de l'aniline, de la dichloro-2.5 aniline, de la *p*-nitraniline sur les sels de diméthylbenzoxazolium; constitution proposée pour ces composés.

Il était intéressant d'essayer d'étendre au méthyl-2 benzoxazole [X=O dans (I)] les réactions de copulation sur le groupe méthyle réactif réalisées précédemment avec divers autres hétérocycles isologues [X=S (1), X=Se (2),

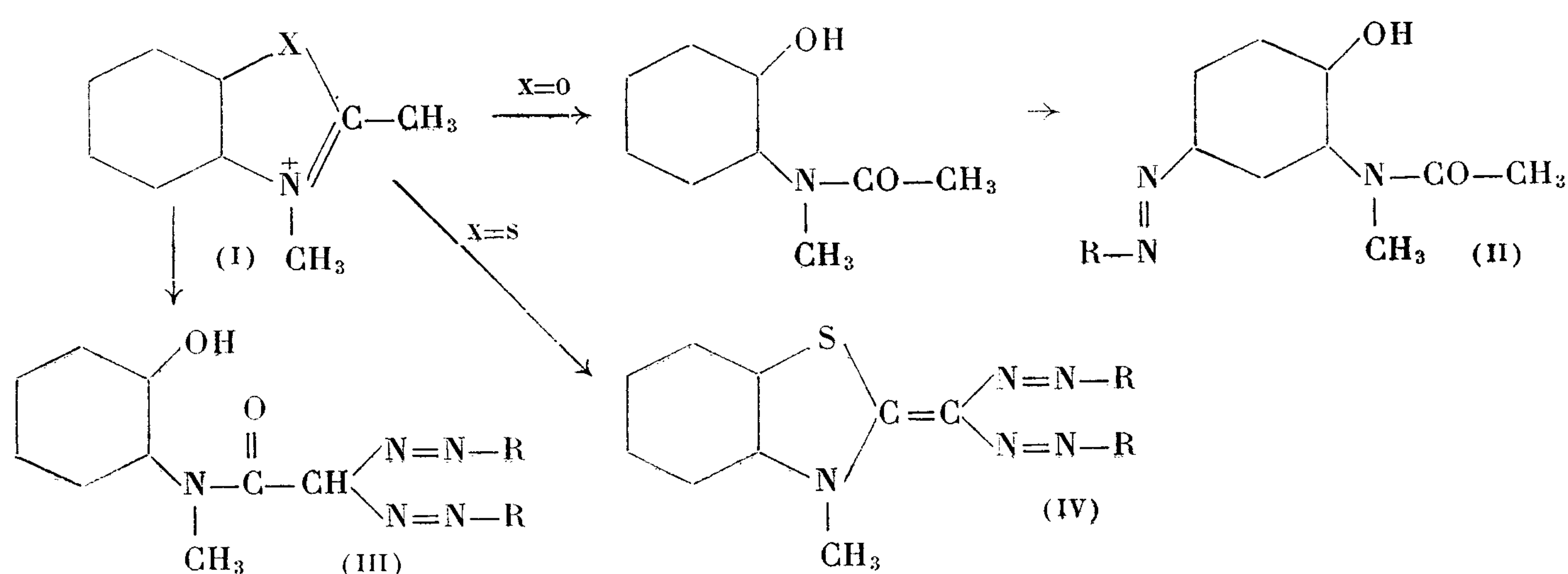
(4) T. Gresham, J. Jansen et F. Shaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1001.

(1) H. Wahl et M. Th. Le Bris, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 587.

(2) H. Wahl, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 251.

$X=N(CH_3)_2$ ([2]), $X=C(CH_3)_2$ ([3]), $X=CH=CH$ ([4])]. L'un de nous avait brièvement mentionné ([5]) la formation d'un monoazoïque par action de diazoïques sur un sel de diméthylbenzoxazolium en solution aqueuse.

L'étude de cette réaction qui se produit en milieu neutre ou alcalin a montré que les colorants obtenus, solubles en milieu alcalin ou fortement acide résultsnt de l'hydrolyse préalable de l'hétérocycle *suivie* d'une copulation classique sur le noyau phénolique. En effet, les sels de diméthyl-1.2 benzoxazolium en solution aqueuse sont rapidement hydrolysés à la température ordinaire avec cristallisation d'*o*-acétylméthylaminophénol. Isolé, ce dernier réagit avec les diazoïques pour donner des colorants identiques aux précédents (II).



Mais la présence d'impuretés solubles en bleu dans l'acide sulfurique laissait prévoir l'existence possible d'une double copulation sur le groupe méthyle et nous sommes effectivement parvenus à isoler des composés possédant la structure formazylique attendue :

a. soit en introduisant à basse température (— 5 à — 15°) le sel quaternaire solide dans le mélange d'un grand excès de pyridine et d'une solution aqueuse très concentrée de sel de diazonium. On obtient un mélange très complexe, contenant en particulier encore 30 à 60 % de produit du type (II), et la purification du colorant formazylique est difficile;

b. soit en utilisant, en milieu organique, en présence de pyridine, un sel de diazonium solide, préparé par exemple par la méthode de Knoevenagel modifiée par Hantsch ([6]).

L'analyse des produits obtenus montre qu'ils correspondent à la fixation sur

---

([3]) F. Gault et H. Wahl, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 983.

([4]) König, *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, **56**, 1923, 1543 et **57**, 1924, p. 891.

([5]) H. Wahl, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 252.

([6]) *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, **34**, 1901, p. 3338.

une molécule hétérocyclique de deux restes azoïques et d'une molécule d'eau dont nous avons vérifié qu'elle faisait partie intégrante de la molécule. Cette composition et l'étude des propriétés des colorants nous ont conduit à leur attribuer la structure (III). En effet :

1° la dissolution en bleu intense dans l'acide sulfurique concentré et la transformation par oxydation en produits incolores ayant toutes les propriétés de sels de tétrazolium sont caractéristiques du groupe formazyle



$$—N{=}N—CH—N{=}N—.$$

2° l'existence d'un groupe hydroxyle est établie par la formation d'un dérivé benzoylé, et par la solubilité dans les alcalis aqueux dilués, soit immédiatement à froid, ($R{=}C_6H_5$), soit lentement à chaud ($R{=}C_6H_3Cl_2$).

3° l'absorption lumineuse en solution neutre ne diffère essentiellement de celle des disazoïques correspondants dérivés du benzothiazole (IV), que par son intensité beaucoup plus faible, la rupture de l'hétérocycle supprimant la conjugaison entre les deux parties de la molécule. Par contre, en milieu alcalin, le maximum se déplace d'environ 800 Å vers les grandes longueurs d'onde, et son intensité est multipliée par 2,3 environ, ce qu'explique le passage à la forme ionique.

4° les colorants ne présentent pas le caractère basique des dérivés du benzothiazole (IV) : ils ne forment pas de sels avec les acides.

R	C_6H_5.		2.5-$C_6H_3Cl_2$.		p-$C_6H_4NO_2$.	
	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
Analyses :						
C %	67,7	67,50	49,51	49,32	55,4	54,36
H %	5,12	5,13	3,01	2,95	3,67	3,70
O % (dosage direct)	8,65	8,56	6,93	6,26	20,96	20,72
N %	18,5	18,81	13,63	13,76	20,72	20,20
Cl %	–	–	27,2	27,71	–	–
	λ (Å).	ε.10^{-4}.	λ (Å).	ε.10^{-4}.	λ (Å).	ε.10^{-4}.
Maximum d'absorption :						
Milieu neutre	4 280	2,30	4 350	2,0	4 400	3,40
» alcalin	5 050	5,15	5 200	5,05	4 300	1,04
	–	–	–	–	6 200	8,05
F_{inst} (déc.)	225°		265°		288°	
Dérivé benzoylé F	174°		205°		–	
Dérivé benzoylé N %	14,80	14,72	11,15	11,41	–	–
Dérivé benzoylé Cl %	–	–	22,82	23,0	–	–

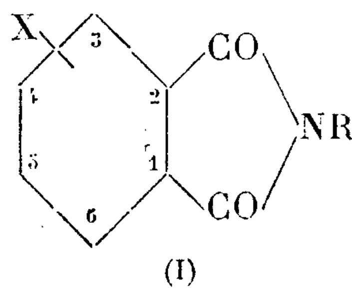
Il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'obtenir de produit correspondant à la structure (IV) (hétérocycle fermé). D'ailleurs nous avons constaté que le mélange *anhydre* sel quaternaire, diazoïque, pyridine, en présence ou non d'un diluant inerte (carbure, éther), ne réagit pas. Par contre dès que l'on

ajoute un peu d'alcool ou d'eau, il y a copulation d'autant plus intense que l'on a introduit davantage de l'un de ces produits. Il apparaît donc que la présence d'un composé hydroxylé est nécessaire à la réaction ; elle est responsable de l'ouverture de l'hétérocycle qui se produit dans ce cas *pendant ou après* la copulation et non *avant* comme en solution aqueuse diluée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de phtalimides* N-*alcoylés substitués dans le cycle aromatique*. Note de MM. **Jean Tirouflet** et **René Dabard**, présentée par M. Marcel Delépine.

La nitration des N-alcoylphtalimides conduit exclusivement aux dérivés nitrés en 4. La substitution sur le sommet 3 des phtalimides N-alcoylés s'effectue par la suite des réactions : acide nitro-3 phtalique → nitro-3 N-alcoylphtalimide → amino-3 N-alcoylphtalimide → N-alcoylphtalimides substitués en 3.

L'un de nous a étudié récemment [1], [2] le comportement polarographique et la cinétique de l'hydrolyse alcaline des phtalimides non substitués à l'azote. La confirmation des hypothèses émises pour rendre compte des résultats obtenus dans ces deux domaines nécessitait l'étude parallèle des composés N-alcoylés correspondants. Nous indiquons dans cette Note la synthèse des phtalimides N-alcoylés (I) substitués qui étaient pour la plupart inconnus. Ces composés ont été préparés par les deux méthodes générales suivantes :



(I)

Séries substituées en 3. — Par action des alcoylamines sur l'acide nitro-3 phtalique suivie de déshydratation thermique on obtient respectivement le nitro-3 N-méthylphtalimide (F 112-113°) et le nitro-3 N-éthylphtalimide (F 109°) déjà signalés par Bogert et Boroschek [3].

La réduction de ces deux composés par une solution chlorhydrique de chlorure stanneux donne les chlorhydrates des amino-3 N-alcoylphtalimides qui se transforment respectivement par action de l'eau en amino-3 N-méthylphtalimide (aiguilles jaunes F 199°) [4] et amino-3 N-éthylphtalimide (aiguilles jaunes F 135°).

---

[1] J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1053.
[2] J. Tirouflet, *Rés. Com. XIVe Congrès Int. de Chimie pure et appliquée*, Zurich, 1955, p. 32.
[3] *J. Amer. Chem. Soc.*, 23, 1901, p. 747.
[4] Wang, Feng et Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4887.

Les dérivés benzaminés et acétaminés sont préparés à la manière habituelle. Les dérivés halogénés et hydroxylés ont été obtenus par une diazotation de l'amine suivie d'une décomposition par catalyse cuivreuse. Le tableau ci-dessous donne les points de fusion de ces composés qui étaient inconnus :

	Substituant en 3.					
	$NHCOCH_3$.	$NHCOC_6H_5$.	Cl.	Br.	I.	OH.
$R = CH_3$	154-155°	163-164°	103°	114°	136°	163°
$R = C_2H_5$	108-109°	141-142°	76°	78°	128-129°	140-141°

Séries substituées en 4. — La nitration du méthylphtalimide et de l'éthylphtalimide fournit presque exclusivement le nitro-4 N-méthylphtalimide (F 175-176°) et le nitro-4 N-éthylphtalimide (F 110-112°). On peut également obtenir ces deux composés par action des alcoylamines sur l'acide nitro-4 phtalique ([3]), ([5]). La structure des composés obtenus par nitration directe peut donc être établie sans ambiguïté (P. F. mélange inchangé).

Par réduction au chlorure stanneux on obtient les chlorhydrates des amino-4 N-alcoylphtalimides qui fournissent respectivement l'amino-4 N-méthylphtalimide (aiguilles jaunes F 242°) ([5]) et l'amino-4 N-éthylphtalimide (aiguilles jaunes F 172°).

Les autres dérivés substitués ont été préparés par les méthodes signalées en série 3. Les points de fusions observés sont les suivants :

	Substituant en 4.					
	$NHCOCH_3$.	$NHCOC_6H_5$.	Cl.	Br.	I.	OH.
$R = CH_3$	226-227°	271°	135°	150°	142-143°	248°
$R = C_2H_5$	203-204°	195-196°	80-81°	89°	98°	201°

Les deux méthodes précédentes ne s'appliquent pas aux dérivés cyanés et alcoxylés car l'introduction de ces groupements dans le cycle nécessite l'utilisation de solutions alcalines qui ouvrent le cycle de l'imide. Il faut alors envisager une synthèse directe en partant de l'acide phtalique substitué correspondant.

Pour les quatre séries étudiées les cristaux des dérivés acétaminés, benzaminés, chlorés, bromés, iodés et hydroxy (ces deux derniers après de nombreuses cristallisations et décolorations) sont incolores. Par contre, les quatre dérivés aminés sont colorés en jaune, mais cette coloration est moins intense que celle des aminophtalimides non alcoylés. Ces quatre derniers composés sont fluorescents en solution aqueuse ou organique.

Pour déceler les associations des composés à groupements NH chélatables

---

([5]) Bogert et Renshaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 1135.

nous avons utilisé la méthode du point de fusion humide ([6]) qui nous a fourni les abaissements approximatifs du point de fusion indiqués ci-dessous :

	CH_3.		C_2H_5.	
	3.	4.	3.	4.
$-NHCOCH_3$	$-31°$	$-76°$	$-18°$	$-60°$
$-NHCOC_6H_5$	$-20°$	$-34°$	$-14°$	$-33°$

D'autre part, les composés 3 (avec $X = OH$, NH_2 et $NHCOCH_3$) sont moins solubles dans l'eau que les composés 4.

Toutes ces données et les valeurs relatives des points de fusion indiquent donc une chélation probable de l'hydrogène du substituant 3 avec le carbonyle voisin.

Nous publierons dans une prochaine publication les résultats concernant le comportement polarographique et cinétique de ces dérivés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chlorométhylation du tétraméthoxy*-3.4.3'.4' *diphényle. Synthèse de dérivés du tétraméthoxy*-2.3.9.10 *dibenzo* [*ac*] *heptadiène*. Note de M. **Raymond Quelet** et Mme **Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine**, présentée par M. Marcel Delépine.

La chlorométhylation du tétraméthoxy-3.4.3'.4' diphényle donne le dérivé bis-chlorométhylé-6.6'. Partant de ce dichlorure on a préparé l'acide tétraméthoxy-2.3.9.10 dibenzo [*ac*] cycloheptadiène carboxylique-6 et la dibenzo cycloheptadiénone-6 correspondante.

Le tétraméthoxy-3.4.3'.4' diphényle a été obtenu par Ritchie ([1]) par action du cuivre sur l'iodo-4 vératrole. Nous l'avons préparé par action du chlorure ferrique sur le magnésien du bromo-4 vératrole (dans le tétrahydrofuranne) (Rdt 40 %) et par double décomposition entre ce magnésien et le bromovératrole en présence de chlorure cobaltique (Rdt 50 %).

Chlorométhylation. — Nous avions essayé tout d'abord de réaliser la chlorométhylation du tétraméthoxy diphényle par condensation avec l'éther chlorométhylique en milieu acétique. La réaction est rapide à 50° mais l'étude cinétique par la méthode de Vavon ([2]) montre que le produit chlorométhylé qui prend naissance se condense sur lui-même dans une très forte proportion. Effectivement, on isole, après réaction, à côté du dérivé attendu un produit non chloré, F 250-251°, dont l'identification n'est pas terminée.

([6]) J. Tirouflet, *Thèse*, Paris, 1952, p. 53,

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, 78, 1945, p. 134.

([2]) Vavon, Bolle et Calin, *Bull. Soc. Chim.*, (5) 6, 1939, p. 1025.

Par la suite, nous avons pu effectuer la chlorométhylation dans de bonnes conditions (Rdt 80-90 %) par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de tétraméthoxy diphényle et de formol en présence de dioxane. Après purification par cristallisation dans l'acide acétique, on obtient un composé bis-chlorométhylé, F 152-153°, que nous considérons comme étant le *tétraméthoxy-4.5.4'.5' bis-chlorométhyl-2.2' diphényle* (I).

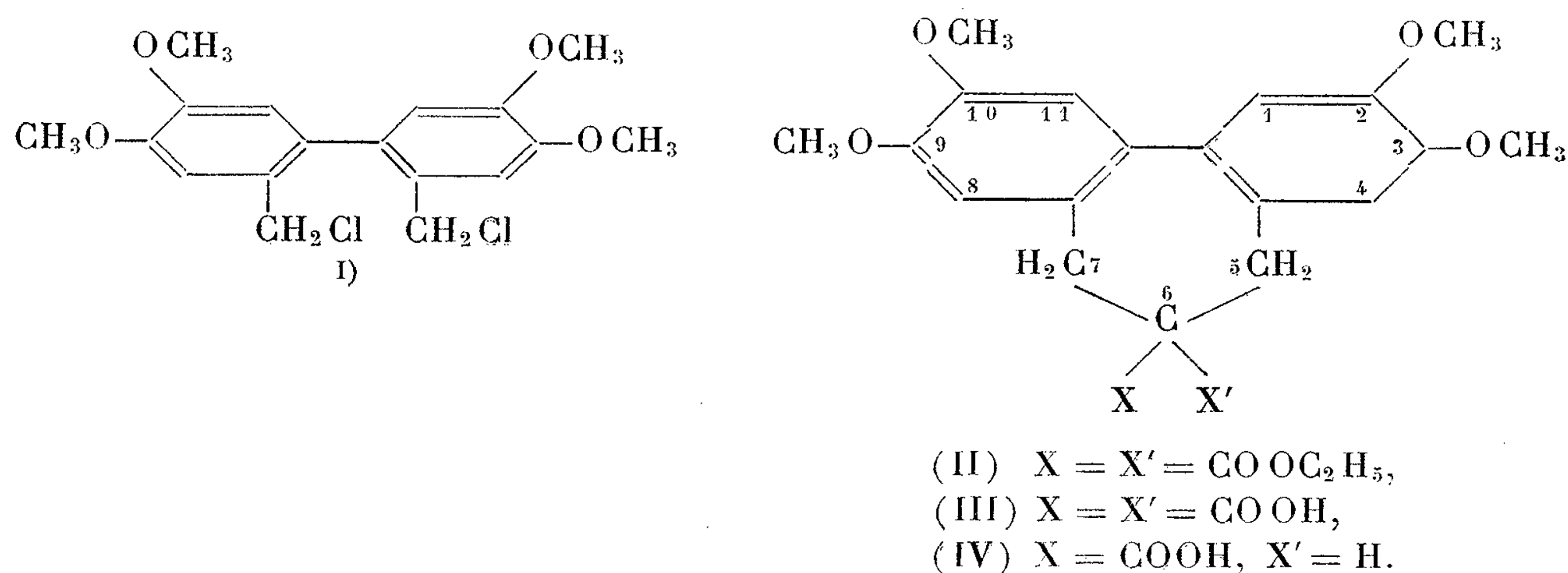
Analyse. — $C_{18}H_{20}O_4Cl_2$, calculé %, C 58,4; H 5,4; Cl 19,1; trouvé %, C 59,0; H 5,8; Cl 18,5.

Par réduction par voie catalytique ou mieux par $AlLiH_4$, il donne le *diméthyl-2.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' diphényle* aiguilles (méthanol) F 117°.

Analyse. — $C_{18}H_{22}O_4$, calculé %, C 71,6; H 7,28; trouvé %, C 71,4; H 7,45.

Les transformations suivantes montrent que les deux groupes chlorométhyle sont bien fixés en 2 et 2'.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE TÉTRAMÉTHOXY-2.3.9.10 DIBENZO (*ac*) CYCLOHEPTADIÈNE CARBOXYLIQUE-6 (IV) :



(II) X = X' = CO OC₂H₅,
(III) X = X' = CO OH,
(IV) X = COOH, X' = H.

Par action du dérivé bis-chlorométhylé (I) sur le malonate d'éthyle disodé, dans le tétrahydrofuranne, on obtient le diester éthylique de l'*acide tétraméthoxy-2.3.9.10 dibenzo [ac] cycloheptadiène dicarboxylique*-6.6 (II) F 126° (Rdt 50 %). Indice de saponification, trouvé 242, calculé 244. Ce dernier a donné, après saponification par la potasse alcoolique, le diacide correspondant (III) (Rdt 95 %) F 236-237° qui se décarboxyle par chauffage et conduit à l'*acide tétraméthoxy-2.3.9.10 dibenzo [ac] cycloheptadiène carboxylique*-6 (IV) (Rdt 80 %) fines aiguilles (benzène) F 214-215°.

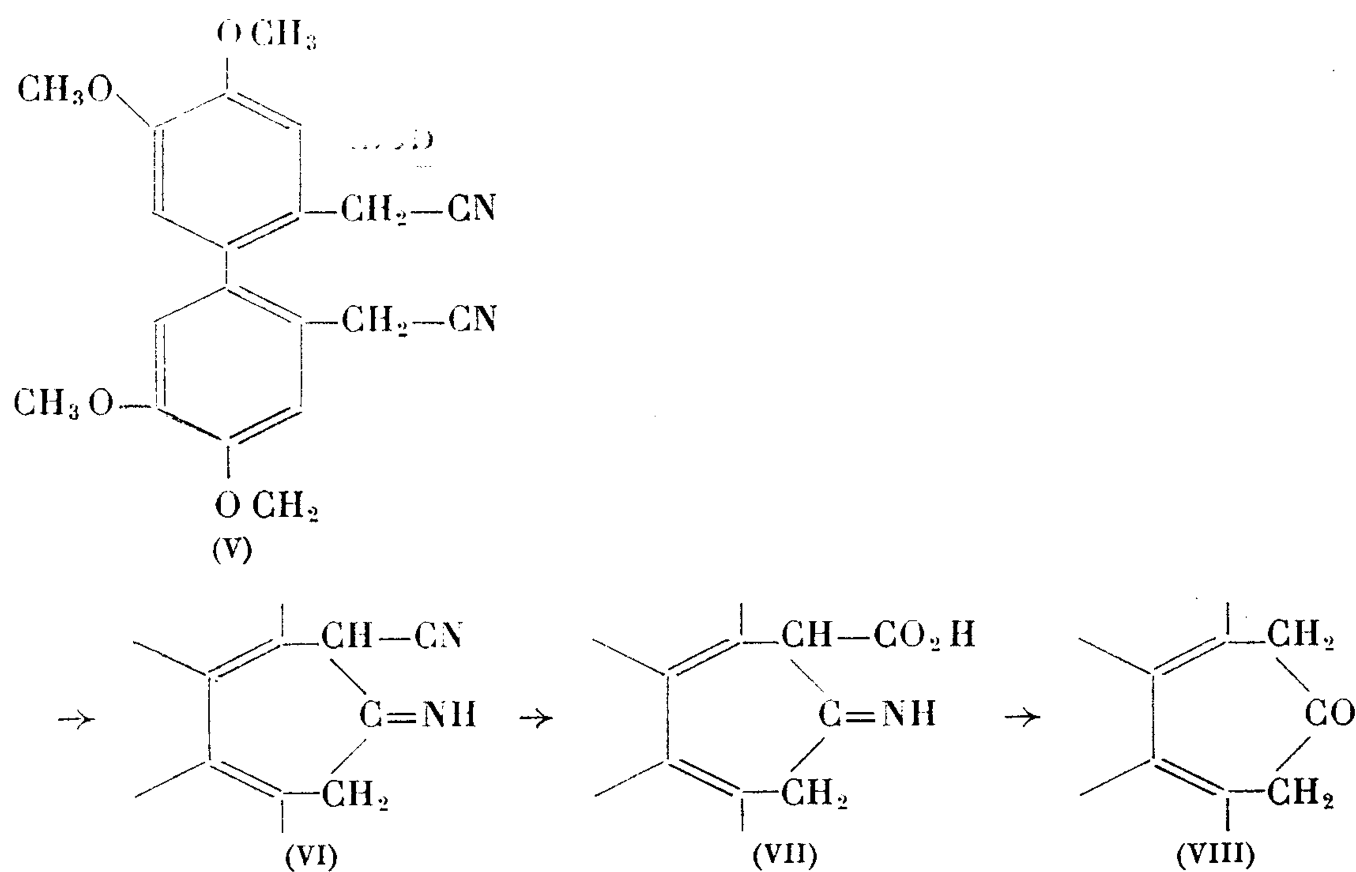
Analyse. — $C_{20}H_{22}O_6$, calculé %, C 67,0, H 6,15; trouvé %, C 66,9, H 6,19.

SYNTHÈSE DE LA TÉTRAMÉTHOXY-2.3.9.10 DIBENZO [*ac*] CYCLOHEPTADIÉNONE-6 (VIII),

L'action du cyanure de potassium sur le dichlorure (I) donne le dinitrille (V) : *tétraméthoxy-4.5.4'.5' dicyanométhyl-2.2' diphényle* (Rdt 90 %) F 145°.

Analyse. — $C_{20}H_{20}O_4N_2$, calculé %, C 68,2; H 5,69; trouvé %, C 68,0; H 5,85.

La cyclisation de ce dinitrile suivant la réaction de Ziegler s'effectue avec un rendement quantitatif par ébullition de sa solution dans l'éthanol en présence d'un peu d'éthylate de sodium et, également, lorsqu'on cherche à obtenir le diacide par chauffage avec la potasse hydroalcoolique. Le cyano imino dérivé (VI), F 242°, ainsi obtenu, mis au contact de l'acide sulfurique concentré, à une température de 10-15°, subit une hydrolyse partielle qui fournit, avec un rendement de 70 %, l'iminoacide correspondant (VII), aiguilles (chloroforme) F 217-218°.



Analyse. — $C_{20}H_{21}O_6N$, calculé %, C 64,6; H 5,7; trouvé %, C 64,3 H 6,0.

Ce dernier s'hydrolyse et se décarboxyle par chauffage à reflux avec l'acide chlorhydrique dilué et donne la *tétraméthoxy*-2.3.9.10 *dibenzo* [*ac*] *cyclo-heptadiénone*-6 (VIII), (Rdt 70 %), aiguilles (acide acétique) F 259°.

Analyse. — $C_{19}H_{20}O_5$, calculé %, C 69,6; H 6,1; trouvé %, C 70,1; H 6,5.

Nous nous proposons de préparer la tropolone correspondante.

MÉTÉOROLOGIE. — *Processus du soulèvement des grains de sable par le vent.* Note (*) de M. **Pierre de Félice**, présentée par M. Charles Maurain.

Lorsque le vent souffle sur un sol sableux et atteint une vitesse suffisante, les grains de sable sont soulevés. Nous déterminons la trajectoire d'un grain lorsqu'il quitte le sol, sa vitesse à chaque instant et son accélération. Nous en déduisons les forces qui le soulèvent et le maintiennent en l'air.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

1. *Dispositif expérimental.* — Nous disposons d'une soufflerie à très faible turbulence, de section carrée de 20 cm de côté et ayant pour fond une plaque horizontale bien lisse. La veine d'expérience a 1 m de long. Il est possible d'y obtenir toutes les vitesses entre 0 et 20 m/s. La vitesse est pratiquement uniforme dans toute la veine, sauf à moins de 0,1 cm

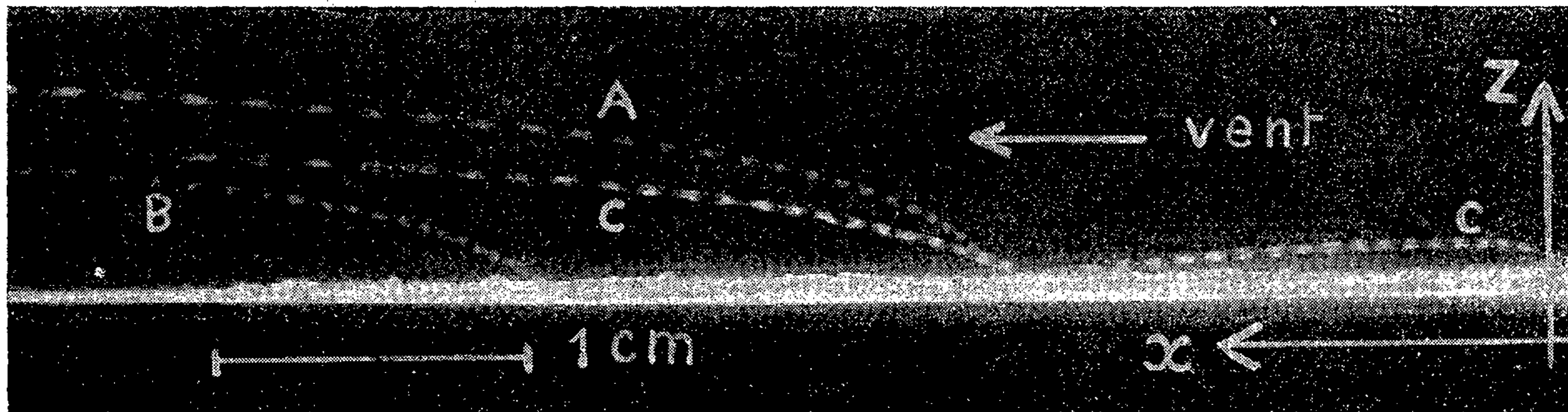


Fig. 1. — Trajectoires de trois grains : A et B décollent alors que C rebondit ayant décollé en amont.

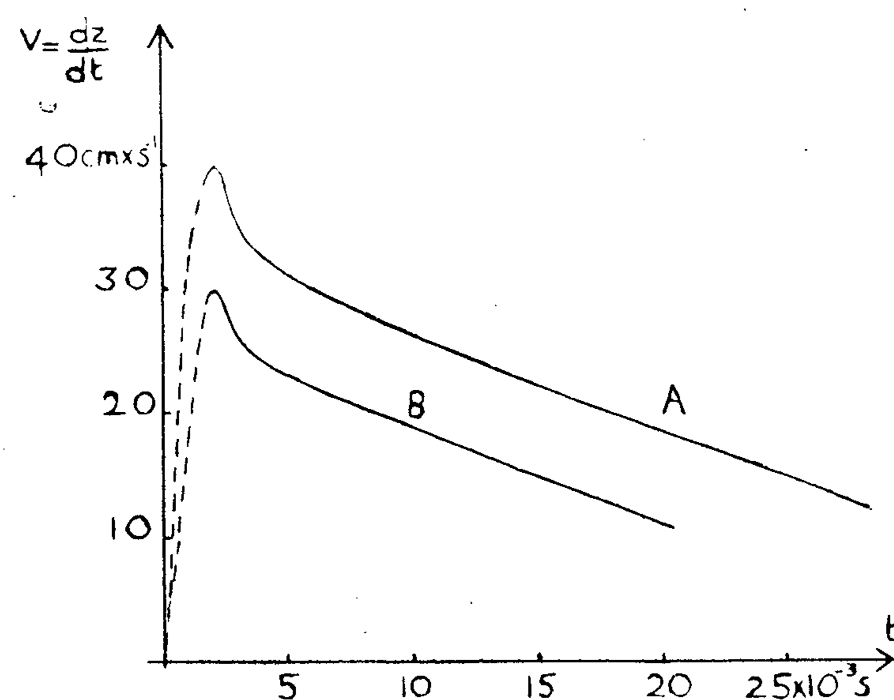


Fig. 2. — Variations des vitesses verticales des grains sur les trajectoires A et B.

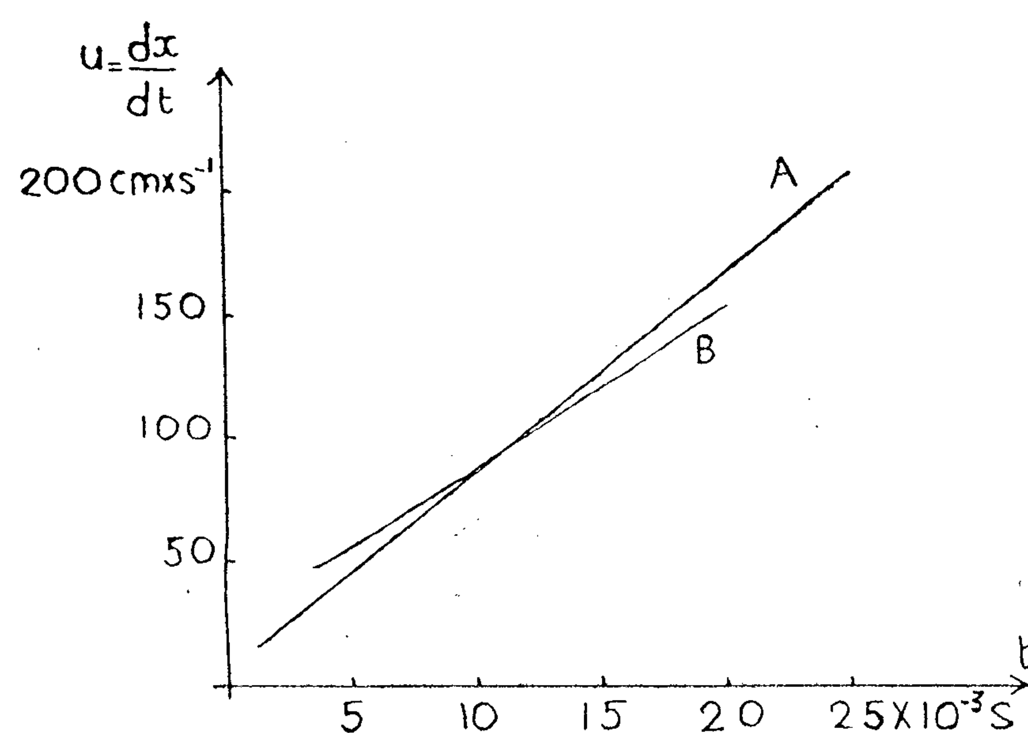


Fig. 3. — Variations des vitesses horizontales des grains sur les trajectoires A et B.

de la paroi. Nous avons placé sur le fond de la veine des grains de sable de 0,02 cm de diamètre, aussi sphériques que possible. Les grains étaient peu nombreux de façon qu'il n'y ait pas d'interaction. L'éclairage se faisait dans le plan vertical central parallèle à la direction du courant d'air avec une lampe à vapeur de mercure modulée à 500 périodes, ayant donc 1000 extinctions par seconde. En faisant croître régulièrement la vitesse de l'air on observe le soulèvement des grains dès que celle-ci atteint 5,50 m/s environ. Nous avons pris beaucoup de photographies dont quelques-unes nous ont permis de saisir le départ d'un grain.

2. *Résultats.* — Dans la première partie de la trajectoire, pour une hauteur au-dessus du sol $z < 0{,}02$ cm environ, l'accélération du grain est dirigée vers le haut et le gradient vertical de U (vitesse horizontale de l'air) est voisin de $3 . 10^4$ C. G. S. Nous avons esquissé sur la figure 4 la forme approximative des lignes de courant autour du grain.

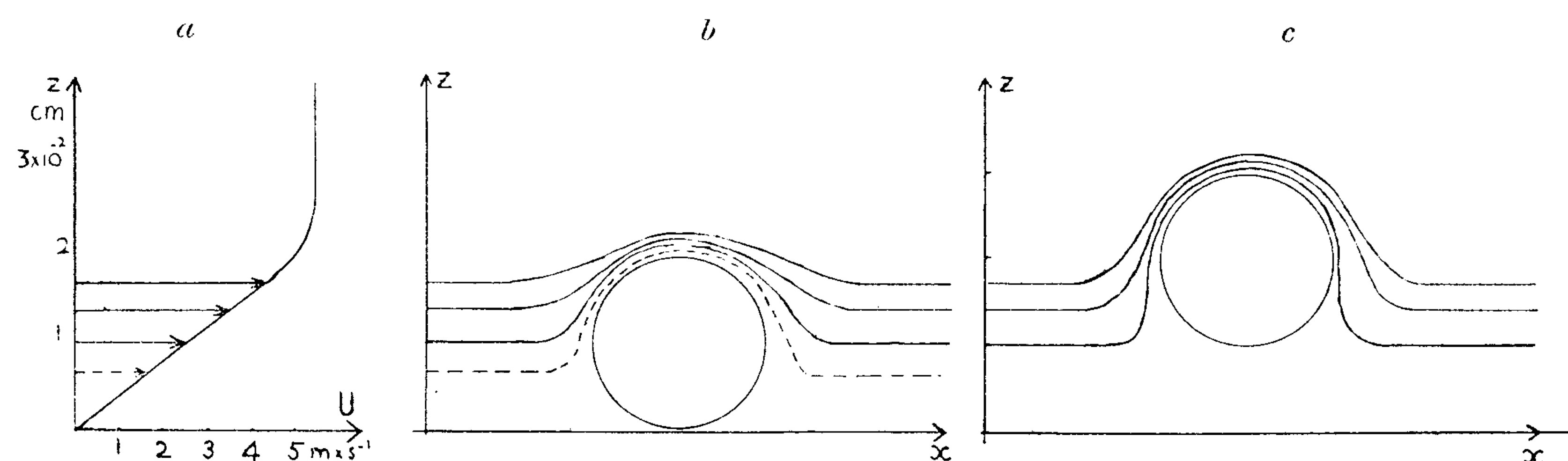


Fig. 4.

a. Variation de la vitesse U de l'air en fonction de la hauteur *z*.
b. Lignes de courant autour d'un grain posé sur le sol.
c. Lignes de courant autour d'un grain ayant déjà quitté le sol.

Le resserrement des lignes de courant à la partie supérieure du grain crée une dépression et le grain est alors soumis à une poussée ascendante qui le soulève (effet Bernoulli).

Dans la deuxième partie de la trajectoire, située au-dessus de $z = 0{,}02$ cm, les accélérations verticale et horizontale varient peu (sur la trajectoire A elles valent respectivement — 700 et 7 700 C. G. S.). En l'absence de tout effet hydrodynamique, l'accélération verticale du grain devrait être égale à l'accélération de la pesanteur. L'écart (environ 280 C. G. S. dans l'exemple choisi), ne peut pas s'expliquer par l'effet Bernoulli puisque le gradient vertical de U est négligeable. Nous sommes conduits à admettre que le grain tourne sur lui-même et qu'il est alors soumis à l'effet Magnus. Plusieurs clichés semblent en effet montrer la rotation de certains grains; nous en donnons un exemple à la figure 5.

Le calcul de l'effet Magnus sur le grain D conduit à admettre une vitesse

de rotation de 350 t/s, l'accélération verticale du grain étant déduite des mesures faites sur la photographie. Or il semble que le grain tourne effectivement à 500 t/s. L'accord est bon compte tenu de l'erreur faite en supposant le grain sphérique. Cette rotation s'explique par le fort gradient

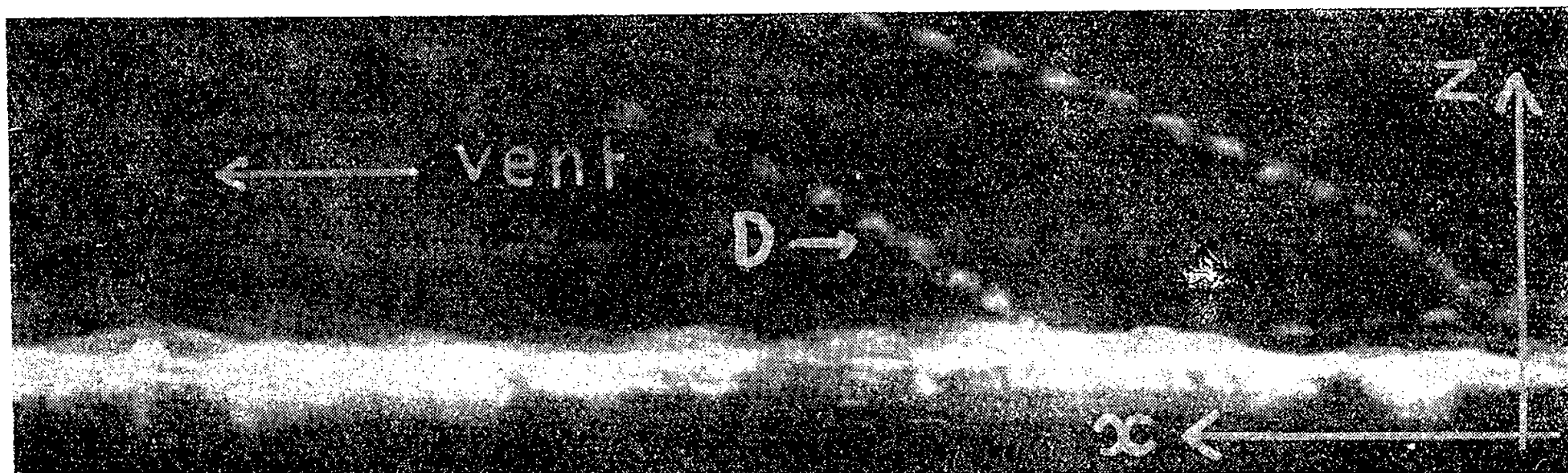


Fig. 5. — Trajectoire d'un grain qui vient de décoller. On remarque qu'elle est formée de petits arcs de cercle, dus à la rotation du grain sur lui-même.

qui règne au voisinage de la paroi. Le grain tourne dès qu'il commence à décoller et l'effet Magnus se combine à l'effet Bernoulli. Les deux effets ne peuvent pas être considérés séparément et nous pouvons parler d'un effet Magnus-Bernoulli.

Nous avons montré qu'un grain de sable placé sur une surface lisse est arraché du sol par l'effet Bernoulli puis soulevé par l'effet Magnus-Bernoulli. Ces effets sont dus au gradient de la vitesse horizontale de l'air près du sol. Au-dessus de 0,02 cm de hauteur environ, le gradient vertical de l'air est pratiquement nul et l'effet Bernoulli cesse, et c'est alors l'effet Magnus seul qui réduit l'action de la pesanteur.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Urticacées. Développement de l'embryon chez l'*Urtica dioica *L.* Note (*) de M. **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogenèse des Urticacées présente d'incontestables similitudes avec celle des représentants de l'ordre des Malvales. D'autre part, les considérations embryologiques permettent d'attribuer à cette famille un niveau évolutif élevé, en accord avec l'opinion des systématiciens actuels.

Depuis les recherches de R. Souèges sur l'*Urtica pilulifera* L. (1), diverses opinions ont été émises concernant les affinités des Urticacées et la place de la

(*) Séance du 6 février 1956.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 1009; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 68, 1921, p. 172-188 et 280-294.

famille dans la classification. Si les relations des Urticacées avec les familles des Cannabinacées, des Moracées, etc., ne sont point discutées, de nombreux systématiciens insistent également sur leur parenté possible avec le groupe plus éloigné des Malvales. P. Guérin, par des considérations sur la nature des fibres et la présence de cellules à mucilage ([2]), puis T. Holm ([3]), reprenant une opinion ancienne de H. A. Weddell ([4]), rapprochent les Urticacées des Tiliacées et des Malvacées. Ch. Dehay, par l'étude de l'appareil libéroligneux foliaire, arrive à des conclusions partiellement identiques ([5]). D'autre part, la tendance actuelle est d'assigner à cette famille une place élevée dans la classification : A. R. Bechtel, du point de vue floral ([6]), O. Tippo, selon l'anatomie du bois ([7]), puis J. Hutchinson ([8]), considèrent les Urticacées comme une famille évoluée. Il nous a paru utile d'examiner ces questions du point de vue embryologique en prenant pour exemple l'*Urtica dioica* L.

Des bipartitions successives engendrent une tétrade en T de la catégorie A_2 et l'embryon octocellulaire, puis une forme à seize cellules disposées en cinq étages *q*, *m*, *n*, *o*, *p*. L'étage supérieur *q* engendre la partie cotylée *sensu lato*. La paroi de segmentation qui divise les quadrants est oblique et isole, comme chez les Malvacées et les Composées, deux cellules de position et de destinées différentes α et β. Les méristèmes cotylédonaires tirent leur origine à la fois des éléments β et de blastomères isolés par un cloisonnement vertical ou oblique des éléments dans la région sous-épidermique α. L'étage *m* fournit l'axe hypocotylé. De l'étage *n* sont issues les initiales de l'écorce au sommet radiculaire. L'édification de la portion terminale de l'écorce de la racine se produit à partir d'un groupe de cellules disposées en deux étages, comme l'indiquent les figures 19 à 23. C. Flahault ([9]) et R. Souèges ([1]) ont déjà signalé ces particularités chez l'*U. pilulifera*. La coiffe est formée par l'étage *o* et par les parties externes des étages *n* et *m*. Le blastomère *p* forme un suspenseur très court rapidement détruit. Il ne nous semble pas devoir être comparé à un haustorium comme l'avait suggéré J. Modilewski au sujet de l'*U. pilulifera* ([10]).

Ainsi l'embryogenèse de l'*Urtica dioica* suit les lois du mégarchétype II dans la première période, comme le *Malva rotundifolia* L. ([11]), les *Lavatera* ([12]), le

---

([2]) P. Guérin, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 480; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 70, 1923, p. 125-136, 207-215 et 255-263.

([3]) T. Holm, *Amer. J. Sc.*, 13, 1927, p. 115-122.

([4]) H. A. Weddell, *Arch. Mus.*, 9, 1856, p. 49; cité par Baillon, *Histoire des plantes*, Paris, 3, 1872, p. 507.

([5]) Ch. Dehay, *Thèse Doct. ès Sc. État*, Lille, 1934.

([6]) A. R. Bechtel, *Amer. J. Bot.*, 8, 1921, p. 386-410.

([7]) O. Tippo, *Bot. Gaz.*, 100, 1938, p. 1-99.

([8]) J. Hutchinson, *The families of flowering plants. I. Dicotyledons*, Londres, 1926; *A botanist in Southern Africa*, Gawthorn, Londres, 1946.

([9]) C. Flahault, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 6, 1878, p. 126.

([10]) J. Modilewski, *Flora*, 98, 1908, p. 423.

([11]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1435.

([12]) A. Lebègue, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1838.

Tilia plastiphyllos Scop. ([13]). Les Urticacées présentent donc, du point de vue strictement embryologique, d'incontestables similitudes avec des représentants de l'ordre des Malvales.

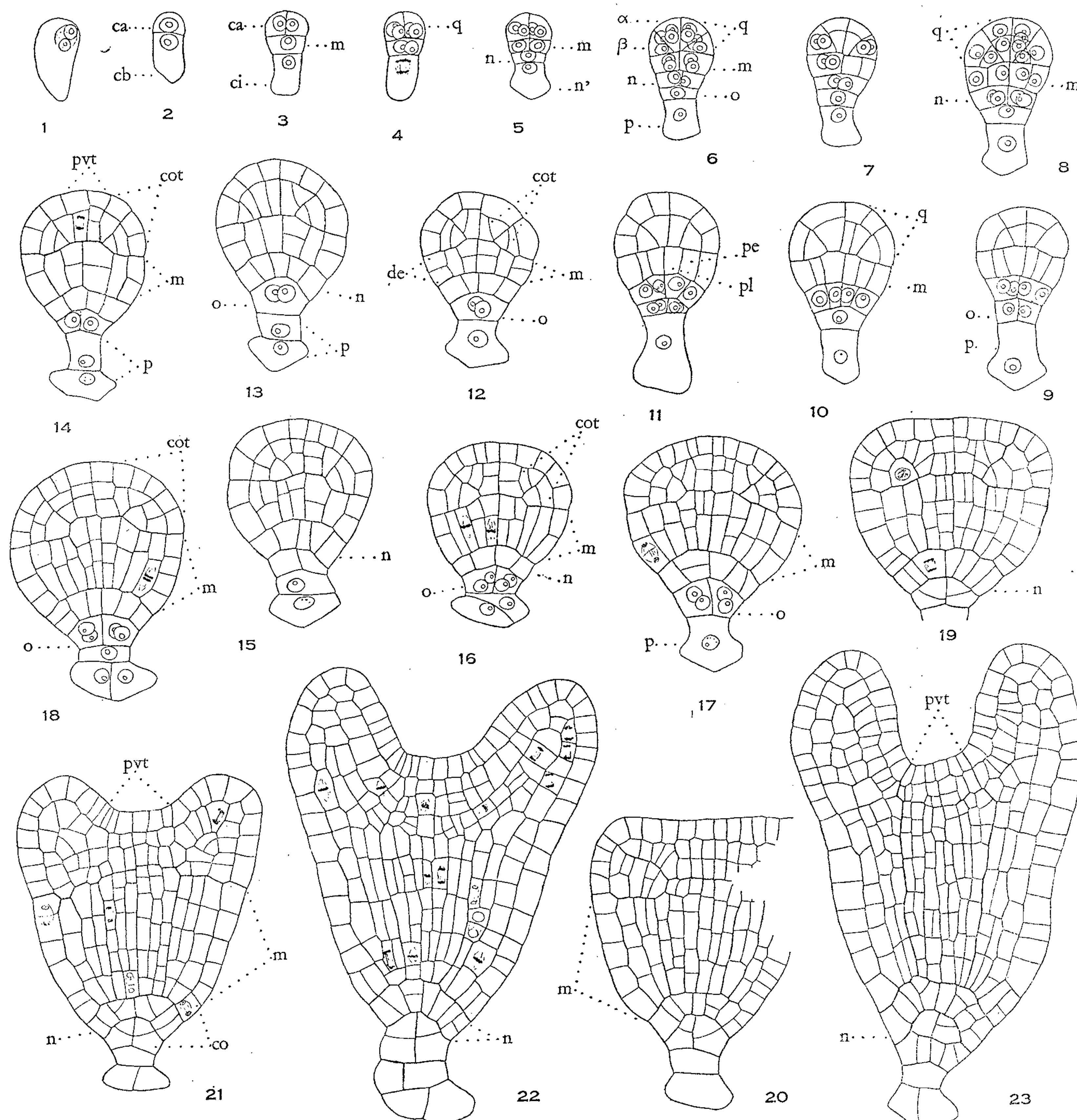


Fig. 1 à 23. — *Urtica dioica* L. — Embryogenèse : *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *q*, quadrants; α et β, cellules-filles des quadrants; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *pvt*, point végétatif de la tige; *cot*, cotylédon; *co*, coiffe. Gr. : 275.

D'autre part, on considère habituellement qu'un embryon est d'autant plus évolué que les différenciations de ses blastomères sont plus précoces. On note

([13]) R. Soueges, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 998.

à ce sujet que, chez l'*Urtica*, l'équipollence des blastomères n'est pas conservée après le stade à seize cellules : le nombre de celles qui sont destinées à fournir le corps embryonnaire l'emporte rapidement sur celui, très réduit, des éléments suspensoriaux. D'un autre côté, les méristèmes cotylédonaires, comme ceux du point végétatif, se différencient rapidement, de façon plus précoce que chez les *Lavatera*, par exemple, qui présentent le même type de développement. Ce sont là des caractères qui traduisent pour l'Ortie un niveau évolutif déjà élevé. Cela s'accorde avec l'opinion des systématiciens actuels d'après laquelle les Urticacées sont des plantes devenues secondairement apétales.

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Action du gaz carbonique et de la lumière sur l'appareil stomatique isolé*. Note de M. **Igor Mouravieff**, présentée par M. Roger Heim.

Contrairement à l'opinion généralement admise, l'appareil stomatique isolé est capable de s'ouvrir à la lumière, en absence du gaz carbonique, avec élévation du potentiel osmotique de 6-8 atm. On montre que des conditions de milieu convenables, assurant surtout le maintien de l'hydratation normale des cellules, sont indispensables au mouvement.

On connaît l'importance de la lumière et de la tension du gaz carbonique de l'atmosphère foliaire dans les mouvements des stomates ([1]), ([2]), ([3]), mais le mécanisme biochimique et le rôle des divers tissus sont encore obscurs. Il est certain qu'un progrès dans cette voie pourrait être réalisé si l'on arrivait à faire réagir les stomates d'un épiderme détaché et montrer ainsi leur autonomie fonctionnelle. Or, jusqu'à présent toutes les tentatives dans cette direction ont échoué ou sont discutables, ce qui a fait admettre la nécessité d'une liaison avec le mésophylle.

Au cours de nos recherches sur les coupes paradermales et les stomates isolés, nous avons acquis la certitude que l'absence de réactions de ces stomates est due aux perturbations de l'équilibre hydrique et osmotique provoquées par des conditions expérimentales défavorables ([4]).

Nous avons récemment réussi à faire ouvrir les stomates isolés chez quelques plantes telles que *Pelargonium hortorum* en les maintenant dans une atmosphère dépourvue de gaz carbonique et à la lumière sur un milieu approprié. Nous prélevons un disque de 5 mm de diamètre dans une feuille et nous effectuons une mince coupe paradermale de l'épiderme

---

([1]) G. W. Scarth, *Plant Physiol.*, 26, 1951, p. 207-225.
([2]) O. V. S. Heath et F. L. Miltorpe, *J. Exper. Bot.*, 1, 1950, p. 227-243.
([3]) O. V. S. Heath et J. Russel, *J. Exp. Bot.*, 5, 1954, p. 1-15 et 269-292.
([4]) I. Mouravieff, *Bull. Soc. Bot. Fr.* (sous presse).

inférieur (5). La coupe est ensuite remise à sa place sur le disque et repose ainsi sur le tissu lacuneux sectionné. L'hydratation est maintenue par l'intermédiaire de l'épiderme supérieur en contact avec de la gélose à 0,4 %, coulée dans un petit cristallisoir. Si l'on introduit celui-ci dans un récipient en verre contenant une solution de potasse N/2 et éclairé par un tube fluorescent, après 4 h 30 les stomates sont largement ouverts. L'ouverture n'a pas lieu chez les témoins préparés de la même manière, mais maintenus à l'obscurité ou en présence de gaz carbonique et au même degré hygrométrique. On ne peut donc expliquer l'ouverture par une perte d'eau de l'épiderme.

La présence de la gélose est nécessaire comme milieu de régularisation de l'hydratation du disque foliaire, car si l'on place le disque directement sur l'eau, l'ouverture des stomates ne se fait pas par suite de l'apparition d'eau en trop grande quantité entre la surface de section et la coupe. Il en est de même si l'on place les coupes directement sur la gélose ou d'autres milieux, qui provoquent une baisse du potentiel osmotique des cellules stomatiques pouvant aller de 4 à 7 atm.

On pourrait supposer, dans ces expériences, que le tissu palissadique étant resté intact, transmet par diffusion à la coupe certains produits issus de la photosynthèse s'effectuant à partir du gaz carbonique respiratoire et qui contribueraient à l'ouverture. Cependant, si l'on remplace le disque chlorophyllien par un disque prélevé dans une partie blanche d'une feuille panachée de *Pelargonium* ou même par un disque préalablement bouilli, on obtient encore une ouverture, toutefois moins prononcée.

Cette ouverture des stomates est accompagnée d'une élévation du potentiel osmotique du même ordre que celle ayant lieu dans les feuilles intactes. De nombreuses mesures nous ont montré qu'elle est environ de 6-8 atm. Il est difficile de chercher l'origine de cette élévation ailleurs que dans l'hydrolyse de l'amidon des plastes stomatiques. Cependant nous n'avons pas pu reconnaître de façon sûre une diminution de la teneur en ce glucide.

D'autres expériences en cours avec des milieux variés, synthétiques ou naturels, nous font croire que la composition, le pH et surtout la teneur en eau du milieu, ont une très grande influence sur les mouvements des stomates isolés. Ces recherches permettent de penser que l'origine des mouvements est localisée dans les cellules stomatiques elles-mêmes, et que le transfert de certaines substances chimiques ou d'un stimulus électrique n'est pas indispensable.

---

(5) I. Mouravieff, *Thèse*, Lyon, 1955.

PHYSIOLOGIE. — *Caractères métaboliques de l'obésité due à des tumeurs adrénocorticotropiques chez la Souris.* Note de M. **Jean Mayer**, Mlle **Claire Zomzely** et M. **Kenneth Shull**, présentée par M. André Mayer.

Les souris porteuses de tumeurs adrénocorticotropiques (transplantables) ont un taux de lipogénèse élevé même au jeûne et une teneur corporelle en acides gras élevée même quand leur poids est normal. Ces souris ont aussi au jeûne une glycémie et une teneur en glycogène hépatique élevées. Leur glucose-6-phosphatase hépatique est élevée.

Nous avons décrit (1) un certain nombre de formes d'obésité de la Souris, d'étiologies diverses :

A. *Formes génétiques.* — Par exemple syndrome récessif d'obésité-hyperglycémie (1) [dont le mécanisme postulé : hypersécrétion d'insuline et de glucagon (2) a été confirmé par des mesures directes (3), (4)]; obésité « jaune » dominante et hétérozygote (1) et une troisième forme héréditaire très récemment isolée chez la Souris blanche qui paraît dominante et, en ce qui concerne son degré, liée au sexe;

B. *Formes où l'obésité est induite par traumatisme.* — Obésité hypothalamique (5) où les lésions sont induites grâce à des électrodes placées dans les noyaux ventromédiaux, et obésité due à l'aurothioglucose [le mécanisme de cette action a été décrit dans une Note récente (6)];

C. *Formes dues à des changements du milieu.* — Obésité nutritionnelle (7), (8) et obésité due à l'immobilisation (9).

Si l'on considère la pathogénie (plutôt que l'étiologie), ces types peuvent se ranger en deux classes (8) : *obésités « de régulation »* (l'atteinte primaire est une anomalie du mécanisme régulateur central; les anomalies métaboliques sont toutes des conséquences de l'hyperphagie); et *obésités « de métabolisme »* (l'atteinte primaire est alors une anomalie du métabolisme périphérique). L'obésité due à l'aurothioglucose (7) est un exemple d'obésité « de régulation », le syndrome d'obésité-hyperglycémie (1), (2)

(1) J. Mayer, *Physiol. Rev.*, 33, 1953, p. 472.
(2) J. Mayer, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1604.
(3) G. A. Wrenshall, S. B. Andrus et J. Mayer, *Endocrinol.*, 56, 1955, p. 335.
(4) D. Clark, G. A. Wrenshall et J. Mayer, *Nature* (sous presse).
(5) J. Mayer, R. G. French, C. Y. Zighera et R. J. Barrnett, *Amer. J. Physiol.*, 182, 1955, p. 75.
(6) J. Mayer et N. B. Marshall, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 169.
(7) P. F. Fenton et C. J. Carr, *J. Nutr.*, 45, 1951, p. 225.
(8) J. Mayer, *Nutr. Abst. and Revs.*, 1re partie : 25, 1955, p. 597; 2e partie : 25, 1955, p. 871.
(9) J. Furth, *Rec. Progr. Horm. Res.*, 2, 1955, p. 221.

d'obésité « de métabolisme ». Les différences entre les deux classes sont nombreuses ([8]). Deux épreuves entre autres permettent de déterminer qu'une forme donnée est une obésité « de métabolisme » et non « de régulation », ce sont l'existence d'un taux de lipogénèse anormalement élevé *même au jeûne*, et une teneur corporelle en graisses élevée *même quand le poids a été ramené à la normale*. Ces conceptions ont été appliquées à l'étude d'une nouvelle forme d'obésité chez la Souris, due à la greffe de tumeurs hypophysaires adrénocorticotropiques.

Ce type de tumeur est apparu [en même temps que d'autres tumeurs sécrétant chacune une des hormones hypophysaires : somatotrope, thyrotrope, gonadotropes ([9])] chez des Souris irradiées. La tumeur est transplantable et cause l'hypertrophie des surrénales, l'involution du thymus, la lymphopénie et, si la taille de la tumeur est suffisante, une augmentation de poids très marquée (60 %) et parfois la glucosurie. Les glandes endocrines autres que les surrénales ne sont pas hypertrophiées. Le bilan énergétique est généralement positif : ingestion calorique supérieure à celle de témoins non greffés ou greffés et surrénalectomisés, activité moindre, consommation basale d'oxygène normale ([10]).

Dans une première série expérimentale 81 souris (souche LAF_1) furent utilisées : souris greffées avec la tumeur (souris O), souris greffées et surrénalectomisées (souris A) et témoins non greffés (souris C). Le taux d'incorporation « instantané » d'acétate marqué (au radiocarbone dans le groupe carboxyle) dans les acides gras et le cholestérol fut déterminé chez les animaux alimentés et au jeûne (18 h), d'après la méthode déjà utilisée pour d'autres types d'obésité ([11]), ([12]). La validité et la précision de cette méthode ont été réexaminées récemment ([13]). En ce qui concerne la composition, avec des groupes de souris choisies pour leurs poids analogues (les souris greffées portaient des tumeurs très petites), on trouve que chez le groupe O, la répartition des constituants est caractéristique des obésités « de métabolisme ». Les résultats numériques sont résumés dans le tableau I (moyennes et écarts-types).

Les animaux O renferment environ 40 % de cholestérol de plus que les témoins.

En ce qui concerne la lipogénèse, les résultats là aussi sont caractéristiques de ceux que l'on obtient dans les obésités « de métabolisme » : augmentation de lipogénèse qui persiste après un jeûne de 18 h. Le tableau II résume les résultats obtenus avec quatre formes d'obésité

([10]) J. Mayer, C. Zomzely et J. Furth, *Science* (sous presse).
([11]) M. W. Bates, C. Zomzely et J. Mayer, *Amer. J. Physiol.*, 181, 1955, p. 187.
([12]) J. Mayer et C. Y. Zighera, *Experientia*, 2, 1955, p. 358.
([13]) M. W. Bates, C. Zomzely et J. Mayer, *Endocrinol.*, 57, 1955, p. 505.

dont deux sont représentatives des obésités « de régulation » et dont deux sont représentatives des obésités « de métabolisme ».

TABLEAU I.

Teneurs en acides gras de souris porteuses de tumeurs adrénocorticotropiques et de leurs témoins.

Types de souris (et nombres).	Poids (g).	Teneur extrahépatique en acides gras (%).	Teneur hépatique en acides gras (%).
Souris porteuses de tumeurs (O) :			
Alimentées (13)	28,4 ± 3,9	17,8 ± 3,5	6,8 ± 3,4
Au jeûne (9)	27,4 ± 2,7	15,2 ± 2,5	4,7 ± 1,2
Souris porteuses de tumeurs surrénalectomisées (A) :			
Alimentées (14)	27,3 ± 3,5	5,9 ± 1,2	3,7 ± 1,3
Au jeûne (9)	25,1 ± 2,5	4,2 ± 2,6	2,9 ± 1,1
Souris témoins :			
Alimentées (23)	27,7 ± 2,5	6,9 ± 2,2	3,1 ± 1,0
Au jeûne (13)	25,4 ± 2,7	6,2 ± 2,8	2,9 ± 1,1

TABLEAU II.

Taux relatifs de lipogénèse chez les souris normales et des souris obèses alimentées et au jeûne (souris normales alimentées = 100). La comparaison porte sur quatre types de souris obèses choisis comme exemples.

Type et état de nutrition.	Normales.	Lésions électrolytiques hypo-thalamiques.	Traitées à l'aurothio-glucose.	Obèses hyper-glycémiques.	Porteuses de tumeurs adrénocorti-cotropiques.
Alimentées	100	240	175	225	175
Au jeûne	50	50	50	85	90

Le taux de la cholestérogénèse est également augmenté chez les souris O comme chez les souris obèses-hyperglycémiques ([8])].

Enfin, en ce qui concerne le métabolisme des glucides, une observation intéressante est que, tandis qu'un jeûne de 24 h diminue la glycémie de souris normales de 40 % et abaisse la teneur du foie en glycogène à un niveau infime (moins de 0,1 %), un jeûne de même durée ne modifie pas la glycémie d'animaux porteurs de tumeurs et non surrénalectomisés et n'abaisse le glycogène hépatique chez ces souris O qu'à un niveau de 1,4 %. L'activité spécifique de la glucose-6-phosphatase (exprimée par gramme de tissu) mesurée chez six animaux O et six témoins C par une méthode décrite prochainement ([14]) est élevée (0,354 ± 0,045 contre 0,244 ± 0,016; $p < 0{,}01$). L'activité de la phosphorylase est à peine augmentée. [Chez les

([14]) K. H. SHULL, J. ASHMORE et J. MAYER. *Arch. Biochim. Biophys.* (sous presse).

souris obèses-hyperglycémiques, la phosphorylase est élevée; chez les souris obèses traitées à l'aurothioglucose les activités enzymatiques spécifiques sont normales ([14])].

ENDOCRINOLOGIE. — *Stimulation nerveuse de la fonction folliculo-stimulante de l'hypophyse chez la Ratte.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

L'excitation mécanique du col utérin stimule l'activité œstrale de rattes mises en diœstrus prolongé ou permanent par des lésions de l'hypothalamus. La stimulation électrique directe de l'hypothalamus renforce l'œstrus qui la suit.

On admet aujourd'hui que la stimulation de la fonction lutéinisante (LH) de l'hypophyse fait appel habituellement à un intermédiaire hypothalamique, aussi bien chez la Lapine [ovulation et formation de corps jaunes (C. J.)] que chez la Ratte (disparition des C. J. et œstrus permanent après lésion de l'hypothalamus). On sait aussi depuis longtemps qu'au moins pendant la lactation, la fonction lutéotrophe (LT, prolactine) met en jeu un intermédiaire nerveux dont un des maillons est probablement hypothalamique. Récemment, J. W. Everett ([1]) a soutenu que la fonction lutéotrophe était conservée par l'hypophyse greffée dans le rein, puisque l'œstradiol rend les C. J. fonctionnels, ce qui n'a pas lieu en l'absence de greffon.

Pour la fonction folliculostimulante (FSH), certains la tiennent apte à persister après rupture des relations normales entre hypothalamus et hypophyse (œstrus permanent chez le cobaye femelle hypophysectomisé et greffé d'une hypophyse dans l'œil); chez la Ratte le cycle œstral fait défaut à moins que la greffe ne soit faite dans la selle turcique ou dans l'œil ([2]).

On sait que la succion du mamelon met au repos l'appareil folliculaire ovarien. Que se passe-t-il avec d'autres types d'excitation ? Nous avons eu recours, soit à l'excitation du col utérin au cours du diœstrus permanent secondaire à une lésion hypothalamique, soit à la stimulation directe de l'hypothalamus.

1. *Stimulation du col utérin chez des rattes en diœstrus prolongé hypothalamique.* — On sait que des lésions électrolytiques symétriques de la partie moyenne des noyaux ventromédians causent dans 20 à 30 % des cas un œstrus permanent. Chez un petit nombre de femelles à cycle régulier avant la lésion, on observe un phénomène plus rare : des périodes de diœstrus prolongé ou un diœstrus définitif; les ovaires, comme les cornes

([1]) *Endocrinology*, 54, 1954, p. 685.
([2]) J. Benoit, *J. Physiologie*, 47, 1955, p. 427 à 567.

utérines, sont atrophiques, mais on ne peut dire qu'il y a eu destruction de l'hypophyse, puisque les surrénales sont de poids normal, ou élevé (60 à 115 mg) si l'animal a succombé à une infection ou à une parasitose.

Nous avons excité à l'aide d'une baguette de verre le col utérin de ces rattes en diœstrus : 80 excitations en une minute chaque jour pendant plus ou moins longtemps. Parfois l'excitation est sans effet. D'autres fois, elle semble avoir raccourci les périodes de diœstrus et allongé les périodes d'œstrus. L'effet peut être beaucoup plus net. Voici une ratte qui, après une période d'œstrus permanent, présente des cycles anovulaires (les ovaires sont toutefois atrophiques, sans trace de C. J.). On excite le col pendant 8 jours : immédiatement reprise d'un œstrus ininterrompu pendant 23 jours, puis activité cyclique pendant un mois, suivie d'un diœstrus de 55 jours; celui-ci cède au 5e jour d'une nouvelle série d'excitations : œstrus de 48 h suivi, après 9 jours, d'un œstrus de 4 jours.

Voici un autre cas : diœstrus de 83 jours cédant 11 jours après le début d'une série de 10 excitations : œstrus de 4 jours, suivi d'œstrus de 3 à 4 jours tous les 10 à 16 jours. Une nouvelle série d'excitations ramène à 4 ou 5 jours la durée des périodes de diœstrus.

Dernier exemple : diœstrus de 60 jours faisant place à une activité pseudo-cyclique au 6e jour d'une série d'excitations de 21 jours. Puis reprise d'un diœstrus à peu près total qui cède à une nouvelle série d'excitations; l'animal entrera ultérieurement en œstrus permanent.

En résumé, l'excitation du col utérin peut mettre un terme à une période de diœstrus prolongé après lésion hypothalamique et même provoquer la venue d'un œstrus prolongé. On pourrait penser naturellement que l'excitation mécanique est responsable de la kératinisation vaginale : ceci est peut-être vrai dans certains cas, mais une telle explication ne tient plus lorsque l'excitation cervicale, relativement courte, s'est répercutée pendant des semaines sur l'activité œstrale.

Ayant fait ces constatations, nous nous sommes demandé quel pourrait être l'effet d'une excitation hypothalamique directe. Nous avons simplement repris les dossiers d'un certain nombre d'animaux porteurs de lésions hypothalamiques.

2. *Effets immédiats des lésions hypothalamiques.* — Il avait été observé dès 1947 ([3]) que la lésion hypothalamique était souvent suivie d'une période de diœstrus de 14 à 16 jours. Ce diœstrus est, dans la majorité des cas, lié à une pseudo-gestation comme le prouvent les déciduomes traumatiques souvent énormes. Ici nous voudrions faire état d'autres observations faites immédiatement après les lésions chez 26 des nombreuses rattes que nous avons opérées. Ces animaux, suivis depuis 12 à 40 jours

([3]) J. Brobeck et J.-J. Alloiteau, 1947 (non publié).

avant la lésion, avaient des cycles réguliers et des œstrus de durée normale. Sur ces 26 animaux, l'allongement de l'œstrus suivant la lésion est frappant.

Sept fois la lésion a été faite le jour de l'œstrus dont la durée moyenne a plus que doublé. Par la suite il y a eu 3 pseudo-gestations probables et un diœstrus permanent.

Sept fois la lésion a été faite la veille de l'œstrus escompté. Là encore la durée de l'œstrus suivant a plus que doublé. Ultérieurement, il y a eu 2 pseudo-gestations et un œstrus permanent.

Onze fois la lésion a été faite 2 jours avant l'œstrus dont la durée moyenne a presque triplé; plus tard il y a eu 4 pseudo-gestations probables, 2 œstrus permanents et un diœstrus permanent.

Une seule fois on a observé une prolongation de l'œstrus de 1 à 3 jours chez une ratte opérée 3 jours avant l'œstrus escompté. Jamais l'œstrus n'a été avancé.

Au total, dans un pourcentage de cas non négligeable, la lésion hypothalamique allonge l'œstrus qui la suit, ceci d'ailleurs quelle que soit la destinée ultérieure de l'activité œstrale. Il semble bien qu'on soit obligé d'admettre une activation de la fonction FSH dans tous ces cas : la suppression de l'éventuelle activité du C. J. cyclique par sidération de LH, de LT ou des deux hormones pourrait expliquer le phénomène. Mais il est connu depuis longtemps qu'un « stress » suffisant interrompt l'activité œstrale de la Ratte. Pour notre part, nous avons, à maintes reprises, observé qu'un « stress » quelconque interrompt, de façon plus ou moins durable (2 jours à plusieurs semaines) selon son intensité, l'œstrus permanent hypothalamique chez la Ratte sans qu'il apparaisse de C. J. Or la lésion hypothalamique constitue un « stress » particulièrement sévère qui devrait supprimer l'activité cyclique, ce qui a sans doute lieu quelquefois. Mais, dans les 26 cas étudiés ici, le renforcement de l'activité œstrale nous semble ne pouvoir s'expliquer que par une activation de la fonction FSH de l'hypophyse.

En résumé, les lésions hypothalamiques peuvent quelquefois diminuer l'activité folliculostimulante de l'antéhypophyse au point que la Ratte entre en diœstrus permanent. L'excitation mécanique du col utérin fait parfois reparaître l'œstrus et même un œstrus très durable. L'œstrus qui suit la lésion hypothalamique est souvent prolongé. Ces faits montrent que la fonction FSH de l'hypophyse est stimulée par deux types au moins d'excitation nerveuse.

ZOOLOGIE. — *Sur l'anatomie céphalique des larves de* Coniopterygidæ (*Névroptères Planipennes*). Note (*) de M. **André Rousset**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Une étude sur la larve de *Coniopteryx pygmæa* End., effectuée *in toto* après éclaircissement, a permis à Genay (1) de mettre en évidence la forme particulière des pièces buccales. Mais ces pièces, contrairement à ce qu'a écrit cet auteur, sont bien du type « planipenne », c'est-à-dire faites d'une mandibule effilée et d'une maxille comportant un cardo, un stipes et un stylet. Les stylets mandibulaires et maxillaires sont conformés en gouttière; ils se coaptent et ménagent entre eux un canal. Chez *Coniopteryx*, les stylets sont courts, cachés au repos par le clypo-labre. Les figures données par Crampton (1921) et par Stitz (1935) relatives à la larve de *Conwentzia* sont manifestement insuffisantes. L'Ouvrage classique de F. J. Killington (2) ne renferme aucune figure de détail sur la tête des larves de *Coniopterygidæ*, ni aucun renseignement anatomique précis. Nous avons entrepris une étude détaillée de l'anatomie céphalique de ces larves avec examen *in toto* et reconstitutions de coupes sériées. Cette Note sera surtout consacrée à l'étude du labium, et à l'interprétation d'une languette membraneuse, déjà signalée par A. Genay, qui se situe médialement entre les stylets mandibulaires et maxillaires.

Ces larves de deuxième génération proviennent des environs de Dijon. D'après les figures et les descriptions données par Killington (2) il semble qu'il s'agisse de la larve de *Coniopteryx pigmæa* End. La chétotaxie céphalique correspond à celle de la larve décrite par A. Genay, déterminée avec l'Ouvrage de Killington.

Squelette du labium. — Sur la face ventrale, on distingue un prélabium séparé d'un postlabium par un fin sillon. Les invaginations postérieures du tentorium sont situées très en arrière et sont fortement chitinisées; beaucoup de muscles s'insèrent dans cette région des métatentorinas. Le prémentum se présente comme une plaque marquée d'un léger sillon longitudinal médian, visible seulement sur coupes. Les palpes s'insèrent très médialement, entre eux deux replis membraneux flanquent l'orifice d'un conduit impair à paroi sclérifiée formant une baguette rigide, celle-ci se prolonge postérieurement à l'intérieur du labium et sert de point d'attache à plusieurs muscles labiaux sur lesquels nous reviendrons. Cette formation

(*) Séance du 6 février 1956.

(1) *Trav. Lab. Zool. Fac. Sciences Dijon*, n° 3, 1953.

(2) *A monograph of the British Neuroptera. Ray Society, London*, 1936.

chitineuse peut être comparée à la cloison sagittale signalée par Korn [3] chez *Myrmeleon*.

Le palpe, selon Withicombe (1923) serait formé de deux articles, mais Killington tient le premier article pour un palpiger; l'étude de la musculature nous permettra de discuter la valeur morphologique de cet « article ». L'article terminal possède une aire sensorielle latéro-interne, garnie de sensilles et desservie par une branche importante du nerf labial. Le rôle du palpe labial est aussi important que celui des antennes. Chez la plupart des autres Névroptères, les palpes labiaux sont réduits ou même absents (*Sisyridæ*).

Dorsalement aux palpes, une languette impaire, peu sclérifiée, se « coadapte » avec un épipharynx, l'ensemble fermant antérieurement l'atrium buccal et ne laissant communiquer latéralement ce dernier qu'avec les canaux formés par les stylets mandibulaires et maxillaires. La région dorsale de cette languette rejoint le plancher de l'atrium buccal, fortement sclérifié.

Glandes. — Il n'a été observé ni glandes salivaires ni conduit salivaire.

Musculature. — Nous n'avons pas de données sur la musculature des *Coniopterygidæ*. Les principales études anatomiques utilisées sont celles de H. Röber [4] sur *Sialis flavilatera* et de W. Korn [3] sur *Myrmeleon europeus*.

Muscle dépresseur du palpe : Gros muscle inséré d'une part à la base dorsale de l'article terminal du palpe et d'autre part à la face médio-ventrale du prémentum.

Muscle élévateur du palpe : Plus faible, inséré à côté du dépresseur, sur une région latérale du prémentum, à la limite maxillo-labiale. Ces deux muscles correspondent respectivement aux *depressor* et *levator* du palpe du schéma général de Snodgrass (*dplp*, *lplp*). Ils sont présents chez *Myrmeleon*.

Muscle rétracteur médian du prémentum : Il est formé de deux faisceaux prenant naissance antérieurement sur la région médiane du prémentum et sur la région de l'invagination métatentoriale. Il correspondrait au *m. retractor prementi* de Röber et au 1 *adlb* de Snodgrass.

Muscle rétracteur latéral du prémentum : Constitué de deux faisceaux insérés latéralement au niveau d'un repli membraneux de la base de l'article proximal du palpe et allant sur le pont tentorial. Il pourrait correspondre au 2 *adlb* de Snodgrass.

Muscle transversal antérieur : Röber en signale l'existence chez *Sialis*

---

(3) *Zool. Jahrb.* (*Anat.*), 68, 1943, p. 273-330.
(4) *Zool. Jahrb.* (*Anat.*), 67, 1941, p. 61-118.

(*m. transversalis labialis*). Il s'étend transversalement entre deux points symétriques situés à la limite dorsale maxillo-labiale de la région moyenne du prélabium.

Muscle protracteur du prémentum : Il se compose de plusieurs faisceaux variables par leur nombre et leurs insertions, suivant les individus examinés. Malgré cette variabilité, il semble que l'on puisse admettre que l'ensemble est formé par un muscle pair; son insertion antérieure se situe sur la paroi chitinisée du plancher de l'atrium buccal, son insertion postérieure étant au point de départ de la baguette interne. Sa contraction applique la languette membraneuse contre l'épipharynx assurant ainsi l'étanchéité de l'appareil suceur. Ce muscle serait à comparer au *m. dorso-ventralis labialis* existant chez *Sialis*.

Sur la baguette chitineuse s'insèrent deux muscles pairs, l'un s'attache antérieurement sur cette baguette et rejoint la région des métatentorinas, l'autre prend naissance plus postérieurement sur la baguette, croise le muscle précédent et s'attache sur le prémentum à côté du muscle élévateur du palpe. Attaché de part et d'autre sur la région métatentoriale un muscle transversal a sa partie médiane insérée à l'extrémité postérieure de la baguette. Ce muscle, tout comme le muscle transversal antérieur, semble modifié histologiquement : sa striation n'est pas apparente; il doit jouer le rôle d'un tendon.

Ce labium à structure encore énigmatique doit être comparé au labium de *Myrmeleon*. Ce dernier montre, sur son plancher, une crête sagittale médiane où s'insère un muscle pair. Selon Korn c'est l'adducteur du palpe dont l'article basal est ainsi un article normal. Crampton interprète ce muscle comme un submento-prémental, le prétendu premier article devient alors un palpiger. Chez *Coniopteryx*, où la disposition anatomique est comparable, les deux interprétations peuvent se soutenir, mais nous pensons avec Killington que l'hypothèse d'un palpiger contenant les deux muscles moteurs du palpe proprement dit est à retenir. La baguette chitineuse représenterait non un vestige de canal salivaire : elle résulterait au contraire de l'enfoncement de la région médiane du labium. La languette membraneuse appartiendrait au prélabium et correspondrait à des lobes fusionnés. Si cette hypothèse s'avérait exacte, l'hypopharynx en temps que sternite gnathal serait réduit à un court domaine du plancher de la cavité buccale, au voisinage de la bouche. Le muscle protracteur du prémentum correspondrait alors à un dilatateur ventral du canal des salivaires (Snodgrass). Ce labium, tout comme celui des autres Planipennes, pose donc un certain nombre de problèmes, que des études en cours sur d'autres larves de *Coniopterygidæ* permettront de préciser.

ZOOLOGIE. — *Étude de la migration chez* Chelura terebrans (*Crustacé Amphipoda*). Note de M. **Albert Bourdillon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chelura terebrans Philippi (*Crustacea, Amphipoda*), fréquent sur les bois immergés, se rencontre toujours associé à diverses espèces de *Limnoria* (*Crustacea, Isopoda*), tandis que pour ces dernières l'association avec les *Chelura* n'est nullement obligatoire.

1. *Expériences avec des bois de surface lisse.* — Au cours de l'année 1954, j'ai procédé, dans le port de Marseille, à des immersions périodiques de bois d'expérience, de surface lisse, changés tous les deux mois. Le nombre de *Chelura* récoltées sur ces bois ainsi que le nombre de galeries de *Limnoria lignorum* Rathke se répartissent ainsi, mettant en évidence une migration pour ces deux espèces :

Temps d'immersion	9 avril-10 juin.	11 juin-13 août.	18 août-18 oct.	18 oct.-17 nov.
Nombre de *C. terebrans*	25	107	4	0
» de galeries *Limnoria lignorum*	6 460	5 184	616	317

Ces expériences ont été reprises en 1955 sous la forme suivante :

a. D'une part deux séries de bois, de surface lisse, changés chaque mois pendant un an à partir du 19 janvier. Aucune *Chelura* n'a été trouvée sur ces bois.

b. D'autre part, deux séries de 12 bois chacune, immergées l'une le 19 janvier, l'autre le 17 février. Un bois de chaque série a été retiré de l'eau chaque mois, pendant un an. Ce n'est qu'en mai pour la première série et en juin pour la seconde que des *Chelura* sont apparues sur ces bois, soit dans les deux cas après 4 mois d'immersion, tandis que les *Limnoria* ont commencé leur attaque, quoique faiblement, dès le premier mois d'immersion.

Il est donc impossible, en utilisant des bois d'expérience lisses, de dater de façon précise la migration des *Chelura*, en raison de leur étroite dépendance vis-à-vis des *Limnoria*, dont la migration est, elle-même, limitée à certaines périodes de l'année. En outre, les populations constituées par les premières *Chelura* arrivées sur ces bois sont d'effectif insuffisant pour permettre une analyse quantitative des populations d'émigrants.

2. *Expériences avec des bois pourvus de rainures.* — A partir du 19 février 1955, j'ai immergé chaque mois et pour une durée d'un mois, une série de 12 bois, tous identiques et dont la surface était creusée de rainures régulières. J'ai constaté que, dans le cas de bois ainsi préparés, la colonisation par les *Chelura* est indépendante de la présence des *Limnoria*.

Le nombre total de *Chelura* recueillies sur chacun de ces bois se répartit ainsi :

Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juil.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Janv.
0	0	266	1047	11	1	12	7	0	0	0

C'est tout récemment que J. L. Barnard (1955) (1) a montré de son côté que les *Chelura* colonisent rapidement des bois creusés de rainures. Il n'a toutefois pas utilisé de tels bois de façon méthodique pour une étude de la migration. Mes résultats, portant sur des expériences en cours depuis le début de 1955, mettent en outre en évidence, à Marseille, une migration étroitement limitée dans le temps.

3. *Composition des populations d'émigrants.* — Seule se justifie une comparaison entre les échantillons d'émigrants récoltés en mai et en juin et ceux, récoltés aux mêmes périodes, de populations établies depuis longtemps sur de vieilles épaves (populations de base). J'ai distingué cinq catégories dans ces échantillons : ♀ ovigères, ♀ mûres (oostégites pourvus de soies), ♀ immatures (oostégites sans soies), ♂, jeunes.

La comparaison, sur le tableau, des pourcentages p_1 de l'effectif de chaque catégorie par rapport à l'effectif total de chaque échantillon montre une proportion de jeunes beaucoup plus faible chez les émigrants que dans les populations de base. Par contre, la comparaison des pourcentages p_2 des mêmes catégories calculés sur les échantillons considérés sans les jeunes fait ressortir une analogie entre les émigrants et les populations de base.

			♀ ov.	♀ mat.	♀ immat.	♂.	Jeunes.	Total.
20 mai	Émigrants.	Nombre	128	22	3	101	12	266
		p_1 (%)	48	8	1	38	4	–
		p_2 (%)	50	9	1	40	–	–
	Populations de base.	Nombre	148	33	14	87	108	390
		p_1 (%)	38	8	4	22	28	–
		p_2 (%)	52	12	5	31	–	–
18 juin	Émigrants.	Nombre	514	134	10	345	44	1047
		p_1 (%)	49	13	1	33	4	–
		p_2 (%)	51	13	1	35	–	–
	Populations de base.	Nombre	88	37	4	83	115	327
		p_1 (%)	27	11	1	25	35	–
		p_2 (%)	42	17	2	39	–	–

Les résultats précédents montrent que les *Chelura* ne peuvent coloniser le bois que si elles y trouvent des galeries déjà préparées. Barnard explique

(1) *Ess. Nat. Sc. Hon. Capt. A. Hancock*, July 26, 1955, p. 87-98.

ce fait par leur vulnérabilité en dehors d'un abri qu'elles sont incapables de creuser seules assez rapidement. Des expériences que j'ai effectuées au laboratoire prouvent en outre que l'influence de la rugosité du bois sur leur aptitude à se fixer sur ce bois (thigmocinèse) joue un rôle non négligeable. Des études actuellement en cours préciseront ces résultats.

BIOLOGIE MARINE. — *Les fonds à laminaires du « Grand Banc » de Centuri (Cap Corse).* Note de M. **Roger Molinier**, présentée par M. Louis Fage.

A l'Ouest du petit port de Centuri, à l'extrémité nord-occidentale du Cap Corse, s'étend un vaste haut-fond, que les pêcheurs locaux appellent communément le « Grand Banc » de Centuri. Ce haut-fond (— 40 à — 50 m) s'incline en pente douce jusqu'à une profondeur de — 100 m marquant la limite du plateau continental. Au-delà, un talus à pente très abrupte conduit rapidement à des fonds de plus de 1000 m. Grâce au concours de M. Marcantoni et d'une équipe de jeunes étudiants, j'ai pu effectuer au moins d'août 1955 une série de dragages sur le « Grand Banc » de Centuri. On y distingue essentiellement trois types bionomiques de fonds : le *coralligène de plateau*, les *fonds détritiques côtiers*, les « *fonds à pralines* ».

1. *Le coralligène de plateau.* — Le coralligène concrétionné est particulièrement bien représenté, surtout à la partie supérieure de ce haut-fond, et comporte un bon nombre de caractéristiques faunistiques et floristiques. On y relève parmi les Bryozoaires : *Hippodiplosia fascialis*, *Porella cervicornis*, *P. concina*, *Frondipora verrucosa*, *Myriozoum truncatum*, *Schismopora avicularis* et divers Rétépores; parmi les Anthozoaires : *Parerythropodium coralloides*, *Eunicella graminea*, *E. cavolini*, *Muricea cameleon*, *Corallium rubrum*, *Caryophyllia smitti*, *Parazoanthus axinellæ*; parmi les Échinodermes : *Genocidaris maculata*, *Ophioconis forbesi*. Les Annélides y sont abondantes avec notamment *Serpula vermicularis*, *Lumbriconereis coccinea* et diverses espèces d'*Eunice*. On y remarque également de nombreux Spongiaires avec plusieurs espèces du genre *Axinella*.

En ce qui concerne la flore, la base des concrétionnements est formée par *Pseudolithophyllum expansum*, *Mesophyllum lichenoides*, qu'accompagnent *Cystoseira spinosa*, *C. opuntioides* et de nombreuses espèces sciaphiles : *Udotea petiolata*, *Halimeda tuna*, *Palmophyllum crassum*, *Zanardinia collaris*, *Vidalia volubilis*.

2. *Les fonds détritiques côtiers.* — Constituées de sables grossiers, graviers, fragments de Mélobésiées ou de Bryozoaires, débris coquilliers, les formations détritiques occupent une grande partie du haut-fond de Centuri. Parmi les espèces caractéristiques, on y relève les Échinodermes *Stylocidaris affinis*, *Ophiothrix quinquemaculata*, *Echinocardium flavescens*,

le Crustacé Décapode *Eurynome aspera* et les Mollusques *Tellina balaustina*, *Pittaria rudis* et *Turritella triplicata*. Diverses espèces provenant du Coralligène de plateau y sont également présentes. De nombreux individus de *Lithophyllum solutum* indiquent la présence de courants de fond. Lorsque l'on se rapproche du rebord du plateau continental, on observe sur les fonds détritiques côtiers des Mollusques provenant des fonds détritiques du large, tels *Dentalium panormum* et *Chlamys clavata*, et même de nombreux Brachiopodes traduisant une remontée de faune épibathiale : *Terebratula vitrea*, *Terebratulina caputserpentis*.

3. *Les « fonds à pralines »*. — Il s'agit là de rassemblements de nodules de Mélobésiées formant des concrétionnements libres, roulés par les courants. En raison de la forme et de la dimension de ces nodules, Y. Gautier a donné à ce type de fonds le nom de « *fonds à pralines* ». Leur densité est variable et il est difficile d'attribuer une biocœnose distincte à ce biotope sur lequel on observe essentiellement des espèces coralligènes et tout un cortège d'éléments sciaphiles divers. L'abondance, dans les dragages provenant de ces fonds, de l'Annélide tubicole *Hyalinœcia tubicola*, et de diverses espèces de Mollusques (*Turritella triplicata*, *Astarte fusca*, *Pittaria rudis*, etc.) permet de penser qu'il doit y avoir des poches de sédiments meubles ou des chenaux parcourus par des courants de fond comme l'atteste la présence de *Venus casina*.

Ce sont ces « pralines » qui constituent un support parfait pour la Laminariale *Laminaria rodriguezii* Bornet, endémique méditerranéenne qui forme à Centuri, sur le rebord du plateau continental, une vaste prairie. Rappelons que la présence de cette espèce n'a été signalée que tout récemment le long des côtes continentales de la France par Mme H. Huve [1] au banc du Magaud (Iles d'Hyères, Var). Stériles au mois d'août, les individus récoltés à Centuri mesurent fréquemment plus de 1 m de long (112,5 cm de long sur 16,5 cm de large pour un des plus beaux spécimens, la lame de l'année atteignant 77 cm, celle de l'année précédente 33 cm, le stolon, court, n'ayant que 2,5 cm de longueur). Si la flore épiphyte de cette Laminariale paraît très pauvre (je n'ai relevé qu'un seul individu de *Dictyota dichotoma* fixé sur une lame), on y remarque par contre une riche épifaune de Bryozoaires dont je dois les déterminations à Y. Gautier. C'est ainsi que sur neuf échantillons étudiés, on note la présence de 30 espèces de Bryozoaires (21 sur les lames, 9 sur les stolons, deux d'entre elles seulement étant communes aux lames et aux stolons). Citons, parmi les plus intéressantes : *Hippothoa divaricata* var. *conferta*, *Haplopoma impressa* (fixées sur les lames), *Adeonella calveti* (fixée sur stolons). Les Algues calcaires servant de support aux Laminaires portent également

---

(1) *Rec. Trav. Stat. Marine Endoume*, fasc. 15, 1955.

une remarquable épifaune de Bryozoaires, avec notamment *Grammella crassimarginata*, *Hippopleurifera pulchra*, *Mollia patellaria* et *Onychocella marioni*.

Très prospère sur les « fonds à pralines », *Laminaria rodriguezii* se raréfie sur les fonds détritiques où on la rencontre fixée sur des nodules isolés d'Algues calcaires ou sur des concrétionnements de Bryozoaires. Elle se développe également sur le coralligène de plateau, mais il s'agit le plus souvent d'individus à vitalité réduite.

Parmi les espèces les plus intéressantes que ces dragages m'ont permis de récolter sur le « Grand Banc » de Centuri, je signale un Échinoderme nouveau pour la Méditerranée, *Neolampas rostellata* Agassiz (dét. Mme Gautier-Michaz), petit oursin connu seulement de l'Atlantique en Floride et au banc de Goringe à l'Ouest de Gibraltar. On y remarque également d'autres espèces peu communes, comme *Hydrasterias richardi* (Perrier), petite Astéride d'ailleurs récoltée également parmi les Laminaires au banc du Magaud (Iles d'Hyères) lors des dragages effectués par la Station marine d'Endoume.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Transformation de l'acide* L-*aspartique en α-alanine par des extraits de* Desulfovibrio desulfuricans. Note de M. **Jacques C. Senez** et Mme **Jeanne Cattanéo-Lacombe**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les extraits dialysés de *D. desulfuricans* (souche El Agheila Z) contiennent des transaminases et, d'autre part, un système enzymatique transformant l'acide aspartique en α-alanine. A pH 4,0, ce dernier système est seul actif.

L'un de nous (1), (2) a signalé que la souche « Canet 41 » de *Desulfovibrio desulfuricans* ne désamine ni ne décarboxyle aucun autre aminoacide usuel que la cystéine, mais possède cependant des transaminases actives. Les expériences rapportées dans cette Note montrent que les extraits obtenus avec une souche différente (« El Agheila Z », NCIB 8380) contiennent également des transaminases et sont, de plus, capables de transformer l'acide L-aspartique en α-alanine.

Les bactéries, récoltées à partir de 4 l de culture de 48 h en milieu lactate-sulfates-extrait de levure, ont été extraites par un procédé analogue à celui que Millet (3) a employé pour l'extraction de la pyruvique déshydrogénase de *D. desulfuricans* : les cellules (0,8 g, poids/sec) sont desséchées sous vide et sur anhydride phosphorique pendant 12 h, remises en suspension homogène dans

(1) J. C. Senez, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 786.
(2) J. C. Senez, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 553.
(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 408.

10 cm³ de tampon phosphatique à pH 7,5, et autolysées durant 4 h, à 32°. L'extrait est séparé des débris cellulaires par centrifugation (16 000 t/mn, 29 000 g, + 4°, 10 mn), puis dialysé pendant 4 h contre de l'eau distillée à 0°.

Le dégagement de gaz carbonique a été mesuré par la méthode de Warburg, à 37°, en tampon acide de Mc Ilwain (pH 4,0) et en tampons Sörensen (pH 6,9 et 7,4). Les systèmes manométriques avaient la composition générale suivante : phase gazeuse : air, volume total : 3,0 cm³, extrait : 1,0 cm³, tampon : 1,0 cm³, acide L-aspartique : 10 μM, ou acide glutamique : 20 μM, ± cétoacide (α-cétoglutarate ou pyruvate de Na) : 40 μM. A la fin des expériences manométriques, les réactions étaient arrêtées par l'addition de 0,1 cm³ d'acide sulfurique 3N, et les protéines coagulées étaient éliminées par centrifugation. Les aminoacides présents dans le surnageant ont été identifiés par chromatographie descendante sur papier Wathman n° 1, en employant comme solvant un mélange [4] phénol/NH_4OH conc./H_2O (80 : 0,3 : 20).

Résultats expérimentaux. — 1. Dans les conditions considérées, le pyruvate et l'α-cétoglutarate ne sont pas décarboxylés par l'extrait bactérien. Par contre, l'acide L-aspartique est converti en α-alanine, avec dégagement de gaz carbonique.

2. A pH 6,9 et 7,4, la formation de gaz carbonique et d'α-alanine à partir de l'acide aspartique sont beaucoup plus rapides en présence qu'en l'absence de cétoacides. D'autre part, en présence d'α-cétoglutarate, cette réaction ne se produit pas seule, mais s'accompagne d'une transamination donnant naissance à de l'acide glutamique. Dans les systèmes-témoins glutamique-pyruvique, on n'observe pas de dégagement de gaz carbonique, mais les chromatogrammes mettent en évidence la formation d'α-alanine, qui résulte manifestement d'un processus de transamination.

3. A pH 4,0, les transaminases sont complètement inactives et la conversion de l'acide aspartique en α-alanine se produit seule. La vitesse de cette dernière réaction est beaucoup plus élevée qu'à pH 6,9 ou 7,4, et, de plus, n'est pas accrue par l'addition de cétoacides. Les quantités de gaz carbonique produites sont d'une molécule par molécule d'acide aspartique (acide L-aspartique : 10 μM; CO_2 dégagé : 9,5 μM). En milieu acide, enfin, la formation d'α-alanine par transamination, dans les systèmes-témoins glutamique-pyruvate, est totalement inhibée.

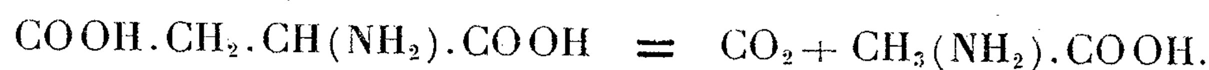
Discussion. — L'effet des cétoacides sur la formation de l'α-alanine et la mise en évidence de transaminases dans l'extrait bactérien sont des arguments en faveur de l'hypothèse suivant laquelle l'α-alanine ne proviendrait pas d'une simple décarboxylation de l'acide aspartique, mais d'une chaîne complexe

(4) R. B. ROBERTS, P. H. ABELSON, D. B. COWIE, E. T. BOLTON et R. J. BRITTEN, *Studies of biosynthesis in* Escherichia coli (*Carnegie Institution of Washington. Publication* 607, Washington, 1955).

de réactions, où les cétoacides joueraient un rôle catalytique : *a.* transamination de l'acide aspartique sur un cétoacide, avec formation d'oxalacétate et d'un aminoacide intermédiaire; *b.* décarboxylation de l'oxalacétate en pyruvate; *c.* transamination de l'aminoacide intermédiaire sur le pyruvate, régénérant le cétoacide initial et donnant finalement naissance à l'α-alanine.

Cependant, les observations faites à pH 4,0 s'opposent à cette interprétation. Elles montrent, en effet, que la conversion de l'acide aspartique en α-alanine s'effectue de façon optima dans des conditions où les transaminases sont inhibées et où, en particulier, l'extrait ne forme pas d'α-alanine en présence d'acide glutamique et de pyruvate. Il semble donc que l'α-alanine résulte d'une ω-décarboxylation directe de l'acide aspartique, par un processus identique à celui que Meister [5] a décrit chez :

Clostridium welchii :



$$COOH.CH_2.CH(NH_2).COOH = CO_2 + CH_3(NH_2).COOH.$$

D'après Meister, l'activation de cette réaction par les cétoacides ne serait pas due à une transamination intermédiaire de l'acide aspartique, mais à une transamination du pyridoxamine-phosphate en pyridoxal-phosphate, forme active du coenzyme qui intervient dans l'ω-décarboxylation de l'acide aspartique.

Dans le cas de *D. desulfuricans*, l'activation de l'extrait à pH 6,9 et 7,4 peut relever de cette cause. Toutefois, il est intéressant de noter qu'à pH 4,0, les cétoacides n'ont pas d'effet sur la conversion de l'acide aspartique en α-alanine.

PHARMACODYNAMIE. — *Action inhibitrice de l'acide méthyl-3 pentène-3 oïque vis-à-vis de la biogénèse du cholestérol chez le Rat.* Note (*) de MM. **Charles Mentzer**, **Georges Zwingelstein** et **Jacques Jouanneteau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Alors que l'acide diméthylacrylique est un précurseur du cholestérol, son analogue structural provenant du remplacement dans cette molécule d'un reste méthyle par un « éthyle », et de la migration de la double liaison, exerce une action inhibitrice vis-à-vis de la biosynthèse de ce stérol chez le Rat blanc.

Le rôle du cholestérol dans le développement de l'artériosclérose [1] a récemment attiré l'attention des biochimistes sur les moyens de contrôle éventuellement applicables à la biosynthèse de ce constituant fondamental de la matière vivante. Il semble maintenant bien établi que les étapes successives de

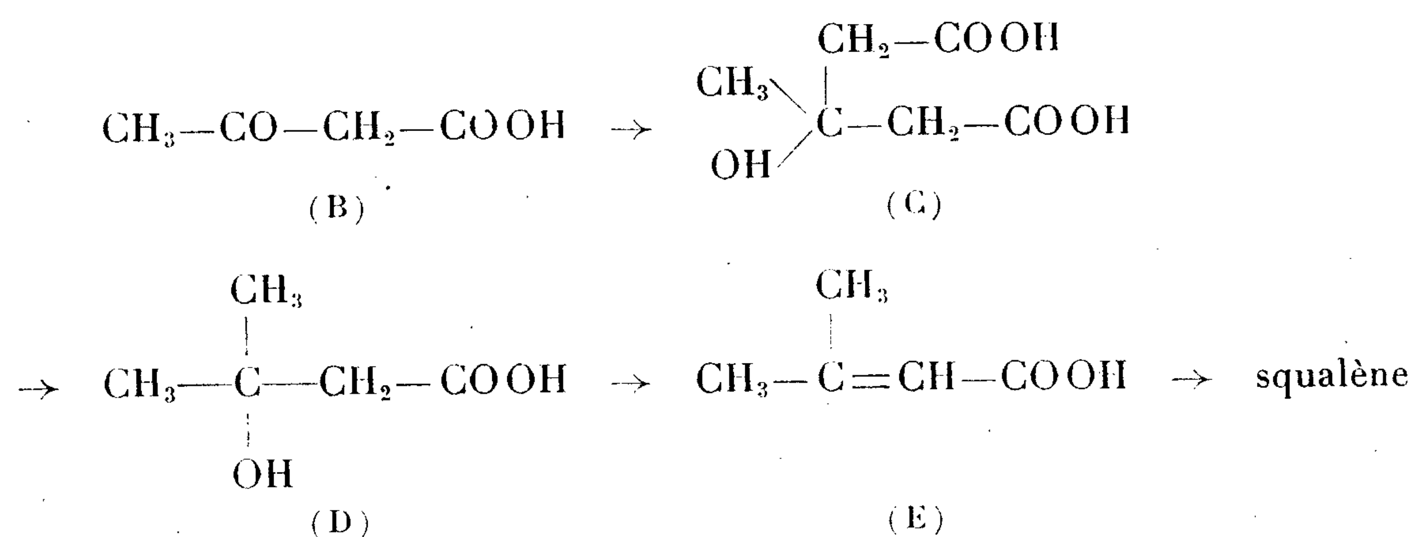
---

[5] *J. Biol. Chem.*, 189, 1951, p. 577.

(*) Séance du 6 février 1956.

[1] I. H. Page, *Circulation*, 10, 1954, p. 1.

cette biosynthèse constituent une véritable « chaîne de réactions » allant de l'acide acétique au squalène en passant par les intermédiaires suivants ([2]) :



L'évolution ultérieure du squalène est encore mal connue; par contre, les transformations conduisant de l'acide B à E reposent sur des faits qui se recoupent d'une façon satisfaisante ([3]). Nous avons pensé qu'en intégrant dans cette chaîne de réactions une molécule antagoniste de l'un des précurseurs, il devait être possible de bloquer l'ensemble du mécanisme et, par conséquent, d'inhiber la biogénèse du cholestérol lui-même. Il est évident que le blocage ne doit pas porter sur les premiers chaînons (acide acétique et acétylacétique) qui sont le point de départ non seulement des stérols, mais d'un grand nombre d'autres chaînes métaboliques d'une importance fondamentale pour l'organisme dans son ensemble. L'acide diméthylacrylique (E), par contre, dont la structure est nettement différenciée dans le sens des stérols, a retenu tout particulièrement notre attention en raison des multiples transformations que le chimiste peut faire subir par ailleurs à cette intéressante molécule.

Dans la recherche des antagonistes, nous avons appliqué les principes généraux de l'analogie structurale précédemment énoncés par l'un de nous ([4]) et appliqués en collaboration avec P. Meunier à la série des antivitamines K ([5]). Il est en effet possible de prévoir que certains composés apparentés à l'acide diméthylacrylique pourront détourner à leur profit l'enzyme responsable de la transformation ultérieure de ce précurseur et inhiber de cette façon la biosynthèse du cholestérol lui-même. L'acide β-méthyl-cinnamique, $C_6H_5-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}=CH-COOH$ que nous avons tout d'abord essayé dans ce but s'est révélé inactif chez l'animal. Par contre, le mélange d'acides résultant de

---

([2]) R. B. Woodward et K. Bloch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2023.

([3]) *Nutrition Rev.*, 13, 1955, p. 310.

([4]) C. Mentzer, *Actualités Pharmacologiques* (R. Hazard), 1950, p. 159 et 1954, p. 187.

([5]) P. Meunier, *Les Antivitamines* (*Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, 9, 1952, p. 88-113).

l'action du monobromacétate d'éthyle sur la méthyl-éthylcétone en présence de zinc selon Reformatzky diminue très nettement la teneur en cholestérol hépatique et sanguin chez le Rat. En partant de ce mélange, il nous a été possible d'isoler l'acide méthyl-3 pentène-2 oïque (I) qui est lui-même inactif. Par contre, l'isomère $\beta.\gamma$-éthylénique [acide méthyl-3 pentène-3 oïque (II)] que nous avons préparé à l'état pur selon la technique de Kon et Linstead ([6]) présente une activité maximum, comme le montrent les résultats ci-après :



Les expériences ont porté sur quatre groupes de 30 rats blancs « Wistar » d'un poids moyen de 50-60 g par animal. Les composés à étudier ont été administrés *per os*, à la pipette, en solution bicarbonatée, à raison de 30 mg par jour et par 100 g d'animal, pendant un mois. Le cholestérol hépatique et sanguin a été dosé selon la technique classique de Liebermann. Dans une première série d'essais, les résultats suivants ont été obtenus ([7]) :

	Teneur en cholestérol sanguin.
Témoins (30 rats)	82 mg % < 85 mg % < 88 mg %
Traités par le composé II (30 rats)	71 mg % < 74 mg % < 77 mg %

et dans une deuxième série d'essais :

Témoins (30 rats)	79 mg % < 83 mg % < 87 mg %
Traités par le composé I (30 rats)	81 mg % < 84 mg % < 87 mg %

Les dosages de cholestérol hépatique indiquent une diminution de 30 % du taux de cholestérol chez les animaux traités par l'acide méthyl-3 pentène-3 oïque ([8]).

VIROLOGIE. — *Premiers résultats de l'étude de l'action de diverses hormones et du nucléinate de sodium sur le virus rabique.* Note de M. **Georges Thiery**, transmise par M. Gaston Ramon.

Au cours de deux années passées en Afrique Occidentale Française, nous avons constaté, indépendamment de la forme clinique, quelques

([6]) G. A. R. Kon et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1925, p. 616.

([7]) L'erreur moyenne a été calculée au moyen de la relation $\varepsilon = 2{,}05\sqrt{\frac{\sigma^2}{30}}$ dans laquelle σ^2 correspond à la variance de la distribution.

([8]) Des résultats plus détaillés paraîtront ultérieurement dans le Bulletin de la Société de Chimie biologique.

particularités de la rage des carnivores selon les saisons : par rapport au reste de l'année, la maladie évolue plus lentement et les corps de Négri sont pratiquement constants pendant la période d'hivernage. Cette modification de l'affection s'observe également, mais d'une manière très discrète, sur les souris d'expériences.

La recherche des causes de ces variations saisonnières nous a conduit naturellement à incriminer des facteurs humoraux et hormonaux. En effet, pendant l'hivernage, l'augmentation considérable de l'hygrométrie tandis que la température reste élevée produit une réaction hypothalamique de défense. Cette réaction, par son intensité et sa durée, s'effectue aux détriments des autres réactions hypothalamo-hypophysaires dont on retrouve les stigmates dans le reste de l'organisme. Le virus rabique trouve ainsi un terrain particulier à cette époque de l'année.

L'expérimentation a été poursuivie avec la souche de Souris blanches du Laboratoire Fédéral de l'Élevage de Dakar. Ces animaux ont été importés depuis longtemps au Sénégal. Leur vie en climat tropical et leur alimentation souvent déséquilibrée ont modifié leur réactions organiques : après l'inoculation intracérébrale de virus rabique des rues, la mort ne se produit qu'après un délai de 11 à 14 jours, alors que les Souris blanches suisses récemment importées et infectées de la même manière décèdent du 7e au 9e jour.

Les résultats les plus nets sont obtenus lorsque l'on inocule de fortes dilutions de virus. L'on peut ainsi déterminer des dilutions de virus des rues ou de virus fixe qui par inoculation intracérébrale n'entraînent la mort d'aucun mâle adulte tandis que les femelles de même âge deviennent enragées. L'implantation de 10 mg de folliculine à des souris femelles une semaine avant l'infection raccourcit l'incubation dans des proportions considérables pouvant atteindre les deux tiers, plus rarement la moitié de celle des témoins, que l'inoculation soit faite par voie intramusculaire ou par voie intracérébrale, et dans ce dernier cas aussi bien avec le virus des rues qu'avec le virus fixe. L'on peut dès lors comprendre certaines incubations particulièrement courtes.

L'injection journalière de folliculine à des mâles adultes dès l'inoculation intracérébrale ne raccourcit pratiquement pas l'évolution de la rage, de même que la mise en contact du virus avec une suspension de cristaux de cette hormone ne change pas la durée de l'incubation; ce qui montre le rôle essentiel du terrain et non l'action directe de la folliculine.

L'injection journalière à partir de la date de l'inoculation intracérébrale de fortes doses d'hormone somatotrope, de cortisone et de testostérone ne semble pas influencer l'évolution de la rage, au contraire, la progestérone et la désoxycorticostérone prolongent d'une manière très discrète la période d'incubation et surtout la survie à partir de la paralysie

(les souris paralysées peuvent survivre deux à trois jours lors d'injection de progestérone). Nous n'avons pas encore expérimenté l'action de ces hormones par implantation de fortes doses avant l'inoculation du virus, mais d'après ce qui se passe pour la folliculine, elle doit être beaucoup plus marquée.

L'étude histochimique des gigantesques corps de Négri que l'on rencontre dans la rage d'évolution lente en Afrique Occidentale Française permet d'identifier la présence de ribonucléoprotéines en abondance, d'une trace de désoxyribonucléoprotéines et d'histones; c'est pourquoi nous avons cherché à vicier le métabolisme du virus avec des acides nucléiques légèrement différents de ceux des cellules nerveuses. Au cours de ces premiers essais, nous nous sommes adressé au nucléinate de sodium.

Nous avons mis en contact le virus rabique avec une solution à 1 % de nucléinate de sodium à pH 7 dans l'étuve à 37° C pendant 2 h. L'inoculation intracérébrale du mélange produit un choc intense mais ne tue pas les souris. L'évolution de la rage par cette voie d'infection n'est pas modifiée; par contre, l'inoculation intramusculaire, et ceci est très net pour les dilutions élevées, produit une rage d'évolution plus lente. Le pourcentage des animaux affectés est nettement abaissé. L'atténuation de la virulence par voie intramusculaire lors d'un traitement semblable au deuxième passage est encore plus marquée. On pourrait penser que le virus se fixe rapidement par ce procédé. Il ne le semble pas car la virulence par voie intracérébrale n'est pas augmentée tandis qu'elle s'atténue par voie intramusculaire; de plus, il existe des corps de Négri dans l'encéphale et non des lésions nucléaires du type de celles que crée le virus fixe.

Au cours de cette première série d'expériences, il a été mis en évidence une résistance particulière au virus rabique d'une souche de Souris blanches, dont l'étude permettra de déterminer certains facteurs susceptibles d'influencer le virus. Il a été noté l'action stimulante de la folliculine par modification du terrain que constitue l'animal infecté. Cette constatation est à rapprocher de l'action déclenchante de cette hormone lors de l'infection des équidés par le virus de l'anémie infectieuse. La progestérone semble douée d'un pouvoir inverse; ce qui ne doit pas surprendre puisque certains de ses dérivés sont des anesthésiques. La recherche parmi les facteurs métaboliques et humoraux influencés par ces hormones de ceux qui possèdent une action sur le virus rabique fournira de précieuses indications sur les agents susceptibles de modifier sa virulence. Enfin, l'action directe d'acides nucléiques permet d'envisager une méthode de transformation du virus rabique et peut-être de tous ceux qui produisent des inclusions cellulaires dont la composition chimique est semblable à celle des corps de Négri.

SÉROLOGIE. — *Étude des effets humoraux de l'adrénaline*. II. Note (*) de MM. **Michel Gleye** et **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Sous l'effet de l'adrénaline la fiche réticulo-endothéliale se déplace très fortement vers la région acide. La proportion des α-globulines sériques augmente aussi, mais ce processus semble moins constant.

Dans une Note antérieure nous avons montré que sous l'effet de l'adrénaline le rapport : globulines-albumine, augmente sensiblement ([1]). La présente étude est consacrée aux sous-fractions globuliniques.

Il s'agit toujours de cobayes mâles adultes. Nous avons tracé les diagrammes de solubilité des protéines en fonction du pH en présence de forces ioniques réduites (fiche réticulo-endothéliale) et, dans un certain nombre de cas, l'électrophorèse en frontières a été effectuée dans l'appareil de Tisélius. Les lipides totaux ont été dosés par l'extraction par l'alcool-éther à chaud et les glucides liés aux protéides, après dialyse du sérum, par la méthode de M. Soerensen et G. Haugaard ([2]). On injecte dans une journée par plusieurs doses 0,5 mg d'adrénaline dissous dans 5 ml d'eau physiologique par la voie péritonéale. L'opération est répétée deux fois encore à 48 heures d'intervalle.

Nous avons examiné le sérum pris deux jours après la dernière injection. Un autre lot de cobayes reçoit simultanément les mêmes quantités d'eau physiologique sans adrénaline dans les mêmes conditions. Le sang est pris par ponction cardiaque.

L'étude s'étend sur 108 cobayes. Comme le cobaye, animal herbivore, est constamment en état postprandial, nous avons vérifié, tout d'abord, sur 9 cobayes que 48 h de jeûne ne modifie pas la fiche réticulo-endothéliale. Sur 24 autres cobayes il a été démontré que les saignées seules, dans les conditions opérées, n'ont aucune influence. 42 animaux ont été traités par l'adrénaline. Pendant l'été chez 60 % environ seulement, on observe une forte déviation de la fiche réliculo-endothéliale vers la région acide, pendant l'hiver cette déviation s'observe chez tous les cobayes traités. De la figure ci-jointe il découle que, simultanément, le taux des euglobulines augmente considérablement et double le plus souvent. 33 cobayes ont été traités par l'eau physiologique ou la solution de Ringer-Locke. Pendant l'été l'injection d'eau physiologique n'a pratiquement pas d'influence, alors que pendant l'hiver 85 % environ des cobayes traités présentent une déviation de la fiche réticulo-endothéliale vers la région

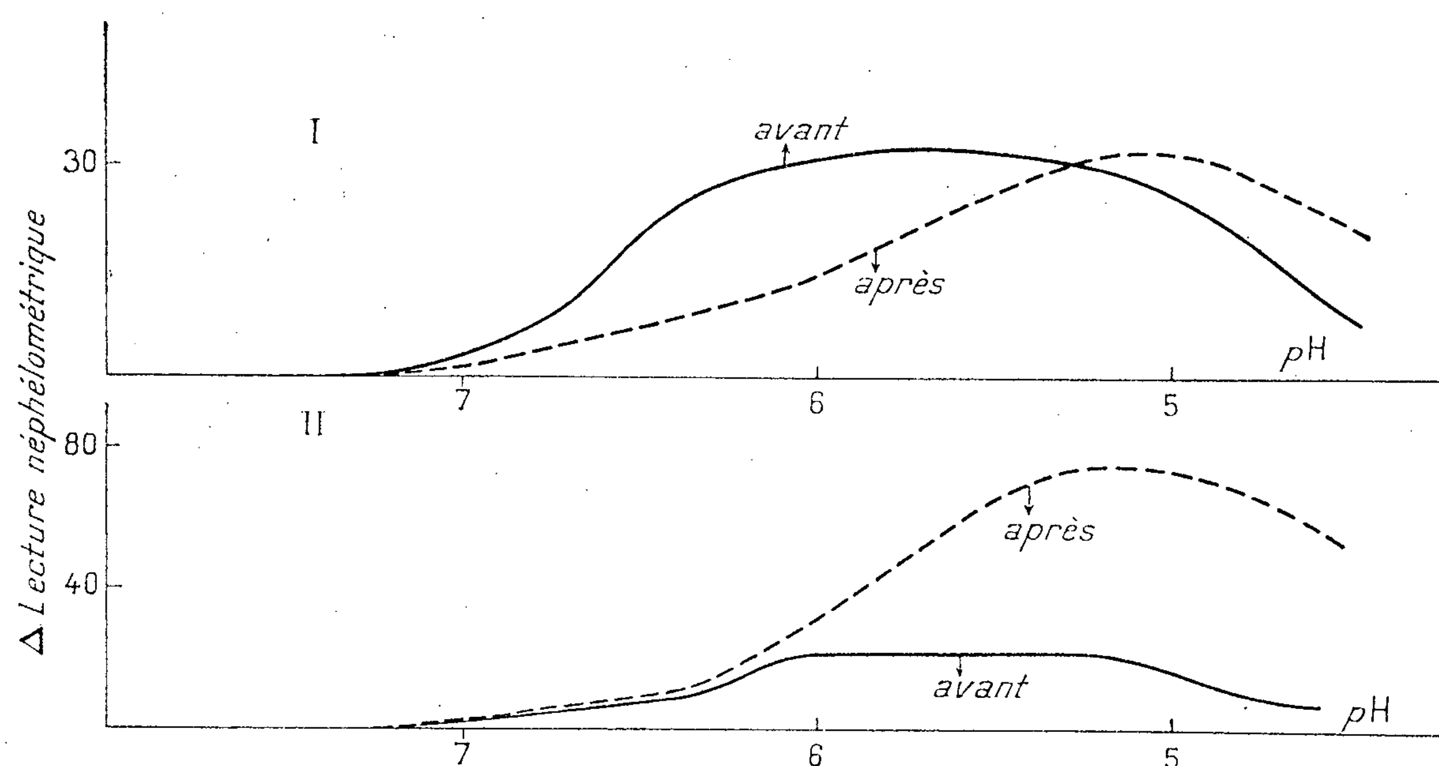
(*) Séance du 6 février 1956.

([1]) M. Gleye et G. Sandor, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1716.

([2]) *Biochem. Z.*, 260, 1933, p. 247.

acide. On ne tire aucun bénéfice de l'emploi de la solution de Ringer-Locke.

La fiche réticulo-endothéliale reproduit en grande règle le diagramme électrophorétique des globulines. A son déplacement vers la région acide correspond, en particulier, une augmentation du rapport : α-globulines/globulines totales ([3]). L'électrophorèse en frontières, effectuée sur les mélanges de sérums de deux lots de douze cobayes a donné les résultats suivants :



Fiche réticuloendothéliale d'un cobaye traité par l'adrénaline.
Dans la figure 1 les deux diagrammes sont réduits proportionnellement à la même hauteur.

	Avant traitement.	Eau physiologique.	Adrénaline.
Rapport : α/A { 1re série.....	0,43	0,55	0,47
Rapport : α/A { 2e série.....	0,54	0,66	0,80

α/A, α-globuline/albumine.

La faible augmentation observée dans la première série est dans les limites des causes d'erreur. Par contre, pour la deuxième série, l'augmentation déjà indiscutable pour l'eau physiologique, est considérable après traitement par l'adrénaline.

D'après les résultats préliminaires, le taux des lipides sériques ne semble pas augmenter sous l'effet de l'adrénaline. Celui des glucides liés aux protéides remonte de 15 à 20 %. Mais comme la plupart des glucides sont liés aux globulines et que le taux de ces dernières augmente sous l'effet de l'adrénaline ([1]), nous avons établi le rapport : glucides/globulines, avant et après traitement par l'adrénaline. Or ce rapport ne se modifie pas. Donc la proportion des gluco-protéides augmente parallèlement avec celle des globulines.

([3]) G. Sandor, G. Lagrue, Y. Le Bot et Y. Sabetay, *Ann. Inst. Pasteur*, **85**, 1953, p. 646.

Nous avons démontré grâce à la fiche réticulo-endothéliale que la teneur en α-globulines du sérum augmente chez le Cobaye sous l'effet de l'adrénaline. Cet effet, comme la diminution du taux de l'albumine rapportée antérieurement ([1]) doivent être attribués logiquement à l'augmentation considérable du métabolisme général qui résume l'influence physiologique proéminente de l'adrénaline ([4]), ([5]), ([6]). Dans ce sens plaide aussi l'influence saisonnière, le métabolisme étant activé du fait du froid pendant l'hiver. Or, la constatation est importante du point de vue pathologique. L'augmentation du taux des α-globulines s'observe dans les états infectieux, dans les trautamismes chirurgicaux ou accidentels, dans les derniers mois de la grossesse, dans les cancers et dans l'hyperthyroïdie. Dans tous ces états le métabolisme est activé, soit du fait du bilan azoté négatif, commun aux états infectieux et aux traumatismes, soit du fait d'un développement tissulaire rapide, comme dans le cancer et la grossesse, soit du fait d'une action directe, comme dans l'hyperthyroïdie. Et la meilleure preuve que l'hyper-α-globulinémie est liée à une activité métabolique accrue est que le sérum fœtal, au moins chez les Bovidés, les Équidés ([7]), ([8]) et chez l'Homme ([9]), contient une très forte proportion d'α-globulines. Notre résultat concernant l'adrénaline renforce donc cette hypothèse pathogénique. L'hypersécrétion des α-globulines, faisant suite à l'appel des tissus aux métabolites pourrait s'expliquer si l'on admet avec certains auteurs ([10]), ([11]) que les α-globulines interviennent comme des « transporteurs » de métabolites entre les lieux de production de ces derniers et leur lieu de consommation.

En ce qui concerne l'eau physiologique, rappelons qu'il a été déjà constaté que le taux des glucoprotéides augmente sous son effet ([12]), ([13]).

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

([4]) C. F. Cori et G. T. Cori, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 27, 1930, p. 560.

([5]) K. H. Beyer, *Physiol. Rev.*, 26, 1946, p. 169.

([6]) E. Rothlin et A. Cerletti, *Helv. Physiol. et Pharmacol. Acta*, 10, 1952, C 24.

([7]) E. Jameson, C. Alvarez-Tostado et H. H. Sartor, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 51, 1942, p. 163.

([8]) A. E. Pierce, *The Journal of Hygiene*, 53, 1955, p. 247.

([9]) N. H. Martin, *Lancet*, 2, 1954, p. 1094.

([10]) H. Bennhold, *Verh. Deutschen Ges. inn. Med.*, XLIIe Congrès, Wiesbaden, 1930.

([11]) P. Grabar, *Les globulines du sérum sanguin*, Desoer, Liége, 1947.

([12]) H. E. Weimer et J. Redlich-Moshin, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 84, 1953, p. 34.

([13]) M. R. Shetlar et C. L. Shetlar, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 88, 1955, p. 621.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Économie rurale, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Maurice Javillier* :

En première ligne	M. CLÉMENT BRESSOU.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. EUGÈNE AUBEL. ÉMILE TERROINE.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. HENRI SIMONNET. ANDRÉ THOMAS. ACHILLE URBAIN.

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. CLAUDE FROMAGEOT et ANDRÉ PRÉVOT.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

Sur la proposition du Comité National de Géologie, la délégation française au XX[e] CONGRÈS GÉOLOGIQUE INTERNATIONAL qui aura lieu à Mexico du 4 au 11 septembre 1956, est ainsi composée :

MM. CHARLES JACOB, Membre de l'Académie, GASTON DELÉPINE, HENRI BESAIRIE, LOUIS ROYER, Correspondants, ROBERT LAFFITTE, CAMILLE ARAMBOURG, JACQUES AVIAS, LOUIS BARRABÉ, FRÉDÉRIC BERGOUNIOUX, GASTON BETIER, FERNAND BLONDEL, MARCEL CASTERAS, RAYMOND CIRY, JEAN CUVILLIER, MARIUS DALLONI, GEORGES DROUHIN, LOUIS DUBERTRET, JACQUES FLANDRIN, EDMOND FRIEDEL, RAYMOND FURON, BERNARD GÈZE, LOUIS GLANGEAUD, JEAN GOGUEL, M[me] YVONNE GÜBLER, MM. ROBERT HOFFSTETTER, PIERRE HUPÉ, PIERRE LAFFITTE, PIERRE LAPADU-HARGUES, RAYMOND LÉVY, GABRIEL LUCAS, JEAN MARÇAIS, LÉON MIGAUX, LOUIS NELTNER, MAURICE NICKLÈS, JEAN ORCEL, ÉDOUARD ROCH, JEAN ROGER, MAURICE ROQUES, MARCEL ROUBAULT, PIERRE ROUTHIER, JEAN TENAILLE, HENRI TERMIER, JEAN WYART.

La séance est levée à 17 h 40 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 7 novembre 1955.)

Note présentée le même jour, de M. *Shin-Ichi Matsushita*, Sur la décomposition de F. Riesz. I. :

Page 1253, 15e ligne, *au lieu de* $0 \geqq \int_E g(-\Delta f_j)\,dx$, *lire* $0 \leqq \int_E g(-\Delta f_j)\,dx$ et *au lieu de* $\rightarrow \int_E f(-\Delta g)\,dx$, *lire* $\rightarrow \int_E f(-\Delta g)\,dx = \langle \Phi_D(f) \rangle (g)$;

17e, 18e et 19e lignes, *au lieu de* $\varphi_D(f)$, *lire* $\Phi_D(f)$;

25e ligne, *au lieu de* $\varphi_B(f)$, *lire* $\Phi_B(f)$;

31e ligne, *au lieu de* $d\varphi_D(U^\mu)$, *lire* $d\Phi_D(U^\mu)$.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 FÉVRIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Le problème de Cauchy pour une équation linéaire à coefficients polynomiaux* [1]. Note de M. **JEAN LERAY**.

Le problème de Cauchy est résolu par une transformation fonctionnelle, définie par une quadrature et opérant sur la solution d'un problème de Cauchy particulier, relatif à une autre équation à coefficients polynomiaux; l'ordre de l'une des équations est le degré des coefficients de l'autre : si l'équation est à coefficients linéaires, le problème de Cauchy est réduit à un système différentiel ordinaire et à une quadrature.

1. Soit X l'espace affine de dimension l sur le corps C des nombres complexes. Soit $s(x)$ une fonction holomorphe de $x \in X$, qui s'annule sur un morceau d'hypersurface de X; notons V un petit voisinage de ce morceau d'hypersurface. Notons Ξ le dual de l'espace des vecteurs de X. Soit $a(\xi, x)$ un polynome défini sur $\Xi \times X$, de degrés $m+q$ en ξ et q en x. Notons $h(\xi, x)$ sa partie principale en ξ. Soit enfin $v(x)$ une fonction holomorphe sur V.

Posons *le problème de Cauchy* d'inconnue $u(x)$:

$$(1) \qquad a\left(\frac{\partial}{\partial x}, x\right)u(x) = v(x); \qquad u(x) \text{ s'annule } m+q \text{ fois pour } s(x) = 0.$$

Par hypothèse l'hypersurface où $s(x) = 0$ ne sera pas caractéristique :

$$(2) \qquad h\left(\frac{\partial s}{\partial x}, x\right) \neq 0 \quad \text{pour } s(x) = 0.$$

THÉORÈME. — *La solution de ce problème de Cauchy est*

$$(3) \qquad u(z) = J[w(\xi', x)v(x)].$$

La transformation fonctionnelle J est définie au n° 2 par des quadratures; J dépend seulement de l'hypersurface où $s(x) = 0$.

La fonction $w(\xi', x)$ est définie au n° 3, comme solution d'un autre problème de Cauchy; $w(\xi', x)$ dépend seulement du polynome $a(\xi, x)$.

Nota. — Tout problème de Cauchy se ramène aisément à un problème dont les données de Cauchy sont nulles.

2. La transformation J. — *Préliminaires.* — Les diverses expressions de J que nous donnerons sont des intégrales calculées dans des espaces analytiques complexes. Elles porteront sur des formes différentielles holomorphes, qui seront, par rapport aux différentielles, de degré maximum, c'est-à-dire égal à la dimension complexe de l'espace ; ces formes sont donc fermées et nulles sur toute hypersurface analytique. Une telle hypersurface sera donnée; la théorie des espaces fibrés montrera que le groupe d'homologie de l'espace, relatif à cette hypersurface, pour la dimension réelle égale à la dimension complexe de l'espace, a le rang 1 ; ce groupe, qui est utilisé en coefficients entiers, a donc une base, définie au produit près par ± 1 ; ce signe étant choisi, nous nommerons cette base, *base d'homologie de l'espace relative à l'hypersurface*. Notre intégrale sera prise sur un cycle arbitraire de cette base.

Notations. — Les fonctions linéaires $\xi'.x$ de $x \in X$ constituent un espace vectoriel Ξ' de dimension $l+1$; son quotient par le sous-espace des fonctions constantes sur X est Ξ. Si x a les coordonnées $(x_1, \ldots, x_l)$, alors

$$\xi'.x = \xi_0 + \xi_1 x_1 + \ldots + \xi_l x_l ;$$

l'image canonique de $\xi' = (\xi_0, \xi_1, \ldots, \xi_l) \in \Xi'$ dans Ξ est $\xi = (\xi_1, \ldots, \xi_l)$. A l'espace vectoriel Ξ' est associé un espace projectif $\Xi'^{\star}$ de dimension l : c'est l'espace des hyperplans de X.

Dans l'espace produit $\Xi' \times X$ envisageons un domaine D' qui soit le produit de V par un domaine convexe de Ξ', ayant les propriétés que voici : son image dans $\Xi'^{\star}$ contient les hyperplans tangents à $s(x) = 0$; s'il contient ξ', il contient $\tau\xi'$ quand $\tau \in C$, $|\tau| \geqq 1$; $\|\xi'\|$ y est grand. J transforme en fonctions holomorphes de $z \in V$ les fonctions $f(\xi', x)$ holomorphes sur D' et à croissance polynomiale : il existe une constante m, dépendant de f, telle que

$$\|\xi'\|^m f(\xi', x) \text{ est borné pour } \|\xi'\| \to \infty .$$

Notons $\tilde{f}(\xi, x)$ la fonction de x et de l'image $\xi \in \Xi$ de ξ' qui vérifie

$$\tilde{f}(\xi, x) = f(\xi', x) \qquad \text{pour} \quad \xi'.x = 0.$$

La définition de J[f] est la suivante : il existe une base d'homologie α' de D' relative à la réunion des trois hypersurfaces

$$(4) \qquad s(x) = 0 ; \qquad \xi'.x = 0 ; \qquad \xi'.z + \lambda = 0 \qquad (\lambda = \text{const.}) ;$$

$$(5) \qquad J[f(\xi', x)] = \frac{1}{(2\pi i)^l} \int_{\alpha'} f(\xi', x) \exp(\xi'.z)\, d\xi_0 \ldots d\xi_l\, dx_1 \ldots dx_l \qquad \text{si} \quad l < m ;$$

$$J[f(\xi', x)] = b\left(\frac{\partial}{\partial z}\right) J[b^{-1}(\xi) f(\xi', x)],$$

où $b(\xi)$ est l'un des polynomes tels que le second membre soit défini par (5) : ce second membre est indépendant du choix de b.

Les propriétés de J s'obtiennent aisément, sauf la dernière qui résulte d'une récurrence sur l : $J[f]$ est indépendant du choix de la constant λ; pour $s(z)=0$, $J[f]$ s'annule m fois de plus que $f(\xi', x)$ pour $s(x)=0$;

$$\frac{\partial}{\partial z_k} J[f] = J[\xi_k f] \quad (1 \leqq k \leqq l);$$

$$z_k J[f] = J\left[x_k \tilde{f} - \frac{\partial f}{\partial \xi_k}\right]; \qquad J[f] = J\left[\tilde{f} - \frac{\partial f}{\partial \xi_0}\right];$$

$$J\left[\frac{\partial f}{\partial x_k}\right] = J[\xi_k \tilde{f}] \quad \text{si} \quad f(\xi', x) = 0 \quad \text{pour} \quad s(x) = 0;$$

$$J[f(x)] = f(z).$$

La définition de $J[f]$ *se simplifie* dans certains cas particuliers. Supposons f fonction de (ξ, x); soit D l'image de D' dans $\Xi \times X$; il existe une base d'homologie α de D relative à la réunion des deux hypersurfaces

$$(6) \qquad s(x) = 0; \qquad \xi.(z - x) + \lambda = 0;$$

$$(7) \quad J[f(\xi, x)] = \frac{1}{(2\pi i)^l} \int_\alpha f(\xi, x) \exp[\xi.(z - x)]\, d\xi_1 \ldots d\xi_l\, dx_1 \ldots dx_l \quad \text{si} \quad l - 1 < m.$$

Supposons $f(\xi', x)$ homogène en ξ' de degré $-m$; m est entier. Soit $D'^\star$ l'image de D' dans $\Xi'^\star \times X$; il existe une base d'homologie $\alpha'^\star$ de $D'^\star$ relative à la réunion des trois hypersurfaces (4), où $\lambda = 0$;

$$(8) \qquad J[f] = \frac{1}{(2\pi i)^{l-1}} \int_{\alpha'^\star} \frac{(\xi'.z)^{m-l-1}}{(m - l - 1)!} f(\xi', x) \sum_{k \geqq 0} (-1)^k \xi_k\, d\xi_0 \ldots \widehat{d\xi_k} \ldots d\xi_l\, dx_1 \ldots dx_l$$

si $l < m$; $\widehat{d\xi_k}$ signifie la suppression de $d\xi_k$. Pour $l = m$, $J[f]$ s'exprime par une intégrale étendue à la partie du bord de $\alpha'^\star$ contenue dans l'hyperplan $\xi'.z = 0$.

Supposons enfin f fonction de (ξ, x), homogène de degré $-m$ en ξ; soit $\Xi^\star$ l'espace projectif de dimension $l - 1$ associé à l'espace vectoriel Ξ de dimension l; soit $D^\star$ l'image de D dans $\Xi^\star \times X$; il existe une base d'homologie $\alpha^\star$ de $D^\star$ relative à la réunion des deux hypersurfaces (6), où $\lambda = 0$;

$$(9) \quad J[f] = \frac{1}{(2\pi i)^{l-1}} \int_{\alpha^\star} \frac{[\xi.(z - x)]^{m-l}}{(m - l)!} f(\xi, x) \sum_{k \geqq 0} (-1)^k \xi_k\, d\xi_1 \ldots \widehat{d\xi_k} \ldots d\xi_l\, dx_1 \ldots dx_l$$

si $l \leqq m$; si $l - 1 = m$, $J[f]$ s'exprime par une intégrale étendue à la partie du bord de $\alpha^\star$ contenue dans la quadrique $\xi.(z - x) = 0$.

3. La fonction $w(\xi', x)$. — *Notations.* — Notons X' l'espace dual de Ξ' : le produit de $\xi' = (\xi_0, \ldots, \xi_l) \in \Xi'$ par $x' = (x_0, \ldots, x_l) \in X'$ est le nombre

$$\xi'.x' = \xi_0 x_0 + \ldots + \xi_l x_l;$$

X est donc l'hyperplan de X' où $x_0 = 1$.

Soit $a(\xi, x')$ l'un des polynomes, définis sur $\Xi' \times X$, qui vérifient les conditions suivantes : la restriction de $a(\xi, x')$ à $\Xi \times X$ est le polynome $a(\xi, x)$

donné au n° 1; les degrés en ξ et en x', d^0_ξ et $d^0_{x'}$, de chacun de ses monomes vérifient les inégalités

$$d^0_\xi \leq m + d^0_{x'}; \qquad d^0_{x'} \leq q.$$

Notons $H(\xi, x')$ la partie principale en x' de $a(\xi, x')$; $H(\xi, x')$ et $a(\xi, x')$ ont la même partie principale $h(\xi, x')$ en ξ; elle est homogène, de degrés $m+q$ en ξ et q en x'; sa restriction à $\Xi \times X$ est la partie principale, déjà notée $h(\xi, x)$, de $a(\xi, x)$ en ξ. Nous choisissons D assez petit pour que l'hypothèse (2) implique

$$H(\xi, x) \neq 0 \qquad \text{pour} \quad (\xi, x) \in D;$$

les données du problème de Cauchy suivant ne sont donc pas caractéristiques.

La fonction $w(\xi', x)$ est définie dans D' par le problème de Cauchy :

$$a\left(\xi, -\frac{\partial}{\partial \xi'}\right) w(\xi', x) = 1,$$

$$w(\xi', x) \text{ s'annule } q \text{ fois pour } \xi' . x = 0.$$

On vérifie que $w(\xi', x)$ a une croissance polynomiale en ξ'.

Nota. — La donnée de $a(\xi, x)$ détermine incomplètement $a(\xi, x')$, donc le problème de Cauchy précédent, donc $w(\xi', x)$. On peut lever cette indétermination comme suit : on modifie, ce qui n'altère aucun des résultats énoncés, la définition de m et q; m sera le plus grand entier et q le plus petit tels que les degrés en ξ et en x, d^0_ξ et d^0_x, des monomes de $a(\xi, x)$ vérifient

$$m + d^0_x \leq d^0_\xi \leq m + q.$$

$a(\xi, x')$ sera le polynome dont la restriction à $\Xi \times X$ est $a(\xi, x)$ et dont les monomes vérifient

$$m + d^0_{x'} = d^0_\xi.$$

Alors $H(\xi, x') = h(\xi, x')$; $w(\xi', x)$ est homogène de degré $-m$ en ξ'; la solution (3) du problème de Cauchy donné se calcule par l'intégrale (8), c'est-à-dire dans le produit de X par l'espace de ses hyperplans; la transformation de contact de Legendre transforme les caractéristiques de l'opérateur $a(\partial/\partial x, x)$ en celles de l'opérateur $a(\xi, -\partial/\partial\xi')$ qui sont des cônes de Ξ' de sommet zéro; ces deux opérateurs ont mêmes bicaractéristiques.

4. Équations a coefficients linéaires. — Supposons $a(\xi, x)$ linéaire en x :

$$a(\xi, x) = a_0(\xi) + \sum_{k=1}^{l} a_k(\xi) x_k.$$

Autrement dit le problème de Cauchy (1) est

$$\text{(1 bis)} \qquad a_0\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) u(x) + \sum_{k=1}^{l} a_k\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) [x_k u(x)] = v(x);$$

$$u(x) \text{ s'annule } m \text{ fois pour } s(x) = 0;$$

m désigne le plus grand des degrés de $a_0(\xi), \ldots, a_l(\xi)$. Choisissons $a(\xi, x')$, non comme le dit le Nota du n° 3, mais linéaire homogène en x' :

$$a(\xi, x') = \sum_{k=0}^{l} a_k(\xi) x_k.$$

L'équation (10), qui définit $w(\xi', x)$, devient

$$(10\ bis)\qquad \sum_{k=0}^{l} a_k(\xi) \frac{\partial w(\xi', x)}{\partial \xi_k} = 1;$$

sa résolution se réduit à celle de son système caractéristique

$$(11)\qquad \frac{d\xi_0}{a_0(\xi)} = \frac{d\xi_1}{a_1(\xi)} = \ldots = \frac{d\xi_l}{a_l(\xi)}.$$

Théorème. — *Soit $\eta'(\xi', x) = (\eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_l)$ le point de Ξ' où la courbe intégrale de* (11) *issue de $\xi' = (\xi_0, \xi_1, \ldots, \xi_l)$ coupe l'hyperplan $\eta'.x = 0$; soit $\eta(\xi', x) = (\eta_1, \ldots, \eta_l)$ la projection de $\eta'(\xi', x)$ dans Ξ. La solution du problème de Cauchy* (1 *bis*) *est*

$$(3\ bis)\qquad u(z) = \mathrm{J}\left\{\left[a_0(\eta(\xi', x)) + \sum_{k=1}^{l} a_k(\eta(\xi', x)) x_k\right]^{-1} v(x)\right\}.$$

5. Équations a coefficients constants. — Supposons $a(\xi, x) = a(\xi)$ indépendant de x. Le problème de Cauchy (1) devient

$$(1\ ter)\qquad a\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) u(x) = v(x).$$

$u(x)$ s'annule m fois pour $s(x) = 0$;

m est ici le degré de $a(\xi)$. La solution de ce problème est

$$(3\ ter)\qquad u(z) = \mathrm{J}[a^{-1}(\xi) v(x)],$$

où J est défini par (7) ou par (9). Cette formule, qui résout (1 *ter*) par quadratures, a été donnée par Fantappiè [2], sous une autre forme, voisine de celle qui résulte de (13), (16), (17).

Quand (1 *ter*) est un problème hyperbolique bien posé, sa solution globale par quadratures a été donnée par Herglotz, Petrowsky et Gårding; c'est [3] le produit de composition de $v(x)$ par le transformé de Laplace de $a^{-1}(\xi)$; c'est donc ce que fournissent les formules (3 *ter*) et (7) quand on y choisit α égal au produit d'une classe d'homologie non compacte de Ξ par une classe non compacte de X relative à l'hypersurface $s(x) = 0$: on peut convenir que ce choix correspond à la valeur $\lambda = \infty$ du paramètre λ dont α dépend.

6. La fonctionnelle de Fantappiè $\mathrm{I}[h]$ a été définie par Fantappiè, sous le

nom de produit fonctionnel projectif de h_1 et h_2, quand $h(\xi, x) = h_1(\xi) h_2(x)$ est homogène de degré -1 en ξ et en x.

Notations. — En choisissant une origine dans X, faisons-en un espace vectoriel. Soient $X^\star$ et $\Xi^\star$ les espaces projectifs de dimensions $l-1$ associés à X et Ξ; soit $D^{\star\star}$ l'image dans $\Xi^\star \times X^\star$ du produit de deux cônes de Ξ et X, convexes, cerclés : si ξ est dans le premier, $\tau\xi$ aussi pour tout $\tau \in C$. Nous supposons ces cônes assez larges pour qu'à tout point de l'un correspondent des points de l'autre vérifiant $\xi . x = 0$.

La définition de $I[h]$ est la suivante : il existe une base d'homologie $\alpha^{\star\star}$ de $D^{\star\star}$ relative à la quadrique $\xi . x = 0$;

$$(12) \qquad I[h] = \frac{1}{(2\pi i)^{l-1}} \int_{\alpha^{\star\star}} \frac{(-\xi . x)^{m-l}}{(m-l)!} h(\xi, x) \sum_{k,r} (-1)^{k+r} \xi_k x_r \times d\xi_1 \ldots \widehat{d\xi_k} \ldots d\xi_l \, dx_1 \ldots \widehat{dx_r} \ldots dx_l,$$

si $l \leqq m$; sinon, pour tout polynome b tel que (12) définisse le second membre,

$$I[h] = I\left[b^{-1}(\xi) b\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) h(\xi, x) \right].$$

Les propriétés de I sont les suivantes :

$$I[\xi_k h] = I\left[\frac{\partial h}{\partial x_k}\right], \qquad I[x_k h] = I\left[\frac{\partial h}{\partial \xi_k}\right],$$

$$(-1)^{m-1}(m-1)!\, I[(\xi . z)^{-m} h(x)] = h(z) \qquad \text{si} \quad m > 0.$$

La relation entre I et J est

$$(13) \qquad J[f(\xi', x)] = I[h(\xi, x, z)],$$

où, si $l < m$,

$$(14) \qquad h(\eta, y, z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'} (\tau t)^{l-1} f(\xi', x) \exp(\xi' . z) \, d\xi_0 \, d\tau \, dt,$$

$$\xi' = (\xi_0, \tau\eta_1, \ldots, \tau\eta_l), \qquad x = z + ty; \qquad (\xi', x) \in D';$$

β' est la base d'homologie, relative à la réunion des trois surfaces (4), du domaine que décrit le point de coordonnées (ξ_0, τ, t).

La définition de h se simplifie dans les cas déjà envisagés au n° 2. Si f est homogène de degré $-m$,

$$(15) \qquad h(\xi, y, z) = \int_{\beta'^\star} \frac{(\xi' . z)^{m-l-1}}{(m-l-1)!} t^{l-1} f(\xi', x) \, d\xi_0 \, dt;$$

$$\xi' = (\xi_0, \xi_1, \ldots, \xi_l), \qquad \xi = (\xi_1, \ldots, \xi_l), \qquad x = z + ty, \qquad (\xi', x) \in D'^\star;$$

$\beta'^\star$ est la base d'homologie, relative à la réunion des trois courbes (4), où $\lambda = 0$, du domaine que décrit (ξ_0, t).

Si f est indépendant de ξ_0,

$$(16) \qquad h(\eta, y, z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta} (\tau t)^{l-1} f(\xi, x) \exp[\xi . (z - x)] \, d\tau \, dt;$$

$$\xi = \tau\eta, \qquad x = z + ty, \qquad (\xi, x) \in D;$$

β est la base d'homologie, relative à la réunion des deux courbes (6), du domaine que décrit (τ, t).

Si f est indépendant de ξ_0 et homogène en ξ de degré $-m$

$$h(\xi, y, z) = \int_{\beta^*} t^{m-1} f(\xi, x)\, dt; \qquad x = z + ty; \tag{17}$$

l'arc β^* joint le point z au point où $s(x) = 0$.

(1) Pour plus de détails, voir *Congrès math. canadien*, 1955, notes miméographiées.

(2) FANTAPPIÈ, *Annali di mat.*, 22, 1943, p. 1-100.

(3) J. LERAY, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1112.

THERMOCINÉTIQUE. — *Convection calorifique dans un conduit en régime d'écoulement turbulent.* Note (*) de M. **GUSTAVE RIBAUD**.

L'auteur montre que, pour les grandes valeurs du nombre de Prandtl, la conception d'une zone purement laminaire à la paroi conduit à des valeurs nettement trop faibles du coefficient de convection. Il rappelle une formule, proposée antérieurement par lui, qui s'accorde très bien avec les résultats expérimentaux.

En 1940 nous avons discuté le problème de la convection de la chaleur dans un conduit circulaire en régime d'écoulement permanent turbulent (1) et proposé une expression nouvelle du coefficient de convection :

$$\alpha_0 = \frac{Q}{t_0} = \frac{\dfrac{fC}{u_0}}{1 + 0,75\left(P^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \tag{1}$$

dans laquelle t_0 est la température dans l'axe du conduit, u_0 la vitesse sur l'axe, f le frottement unitaire à la paroi, C la chaleur spécifique à pression constante et P le nombre de Prandtl du fluide en écoulement.

De nombreuses autres formules ont été proposées depuis; nous nous proposons de discuter ici celle proposée par Martinelli (2) qui paraît adoptée présentement par les spécialistes américains (3).

Dans notre étude (1), pour parer à la discontinuité de températures que l'on rencontre dans la théorie de Prandtl, nous nous sommes efforcé de remplacer la courbe des vitesses dans l'ensemble de la couche limite *et de la zone de transition* par une expression unique s'étendant jusqu'à l'entrée du noyau turbulent. Nous avons montré en particulier que cette expression pouvait s'écrire

$$u = \frac{f\delta''}{\mu} \int_0^{\frac{y}{\delta''}} \frac{d\left(\dfrac{y}{\delta''}\right)}{1 + \left(\dfrac{y}{\delta''}\right)^3}, \tag{2}$$

δ'' représentant l'ordonnée y pour laquelle le frottement turbulent est égal au frottement laminaire.

Pour nous permettre un rapprochement plus poussé entre notre mode de calcul et celui de Martinelli nous considérerons ici, non plus les vitesses, mais leur dérivée par rapport à y, en adoptant d'ailleurs au lieu de u et y les grandeurs réduites : $u^+ = u\sqrt{\rho/f}$ et $y^+ = (y/\nu)\sqrt{f/\rho}$, grandeurs réduites qui présentent en particulier l'avantage de fournir pour du^+/dy^+ la valeur 1 à la paroi.

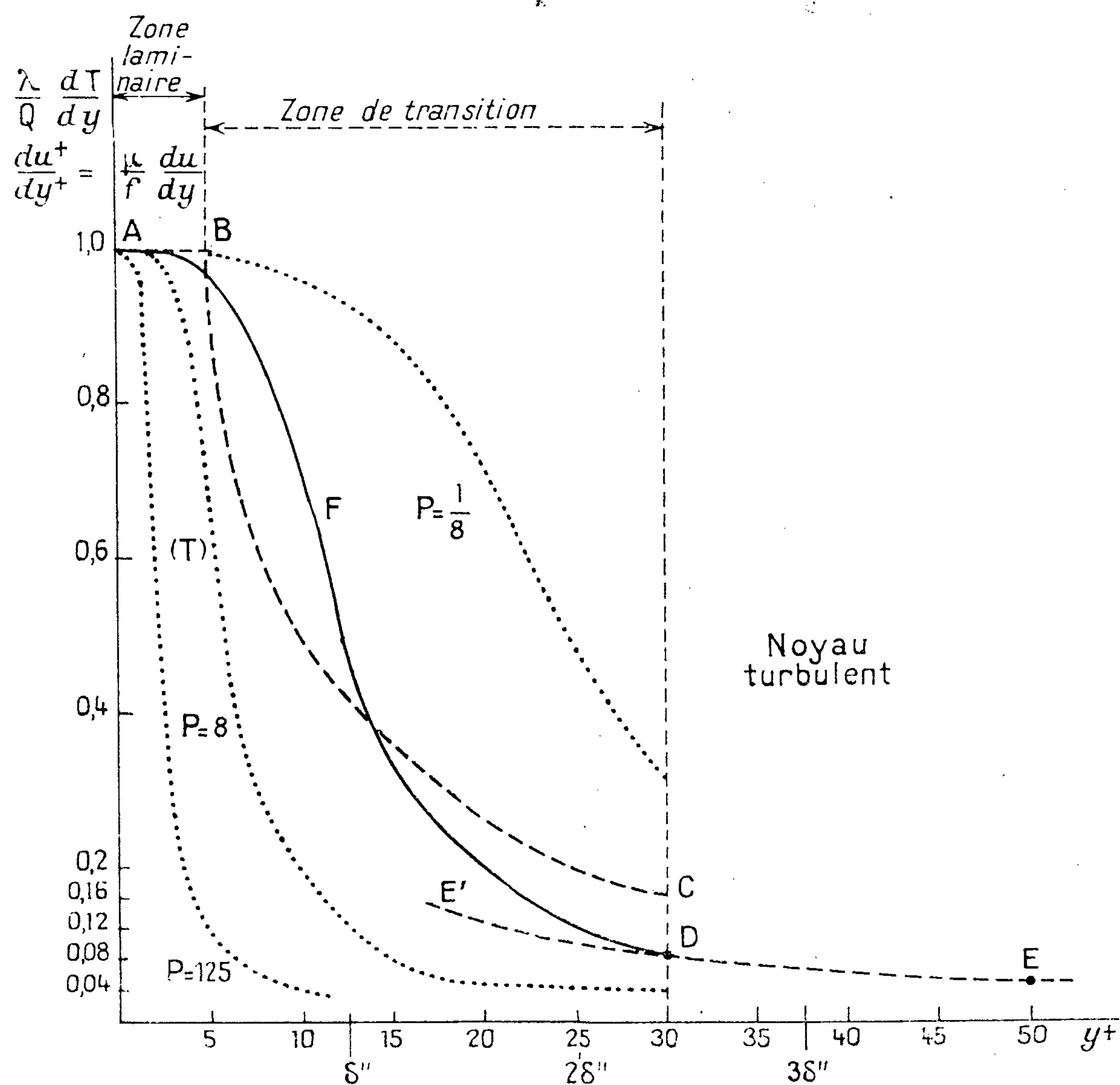


Fig. 1.

Séparant les trois zones d'écoulement et se référant à la courbe universelle classique des vitesses, Martinelli adopte : pour la zone laminaire pure (y^+ compris entre 0 et 5) la relation $u^+ = y^+$, pour la zone de transition (y^+ compris entre 5 et 30) $u = -3{,}05 + 5{,}00 \log_n y^+$ et pour le noyau turbulent $u^+ = 5{,}5 + 2{,}5 \log_n y^+$. Transposées en du^+/dy^+ ces trois relations correspondent aux trois régions AB($du^+/dy^+ = 1$), BC($du^+/dy^+ = 5/y^+$), DE($du^+/dy^+ = 2{,}5/y^+$) de la figure 1.

Sur cette figure on remarque immédiatement que la dérivée du^+/dy^+ adoptée

présente un saut brusque important entre C et D, alors que l'on doit rechercher le plus possible une variation continue de cette dérivée ; la même remarque s'applique au point B où la courbe comporte un point anguleux prononcé.

La solution que nous avons proposée consiste en fait à adopter, *pour représenter* du^+/dy^+ *une courbe n'offrant pas de discontinuité* et représentant au mieux la répartition des vitesses pour toute la région comprise entre $y^+=0$ et $y^+=30$. La courbe en trait plein AFD traduit la fonction $1/[1+(y^+/12,5)^3]$; elle a l'avantage de représenter la courbe universelle des vitesses nettement mieux que les deux tronçons AB et BC, elle évite en particulier le décrochement CD entre la zone de transition et la zone turbulente; l'abscisse $y^+=12,5$ correspond au point où le coefficient de frottement turbulent μ' est égal au coefficient de frottement laminaire μ.

Dans notre calcul des températures nous utilisons, comme Martinelli, les deux relations :

$$(3)\qquad f=\mu\left(1+\frac{\mu'}{\mu}\right)\frac{du}{dy},$$

$$(4)\qquad Q=\lambda\left(1+P\frac{\mu'}{\mu}\right)\frac{du}{dy}.$$

Prenant comme zéro la température à la paroi, Martinelli écrit, pour la chute de température t_1 dans la zone purement laminaire $[(\mu'=0)(y_1=5\nu\sqrt{\rho/f})]$

$$t_1=\frac{Q}{\lambda}y_1=5u_m\frac{Q}{fC}P\sqrt{\frac{C_f}{2}},$$

C_f désignant le coefficient de frottement à la paroi $[f/(1/2)\rho u_m^2]$ [4].

Pour la zone de transition, en transportant μ'/μ de la relation (3) dans la relation (4) et en tenant compte de l'expression $du/dy=(f/\mu)(5/y^+)$, l'intégration de l'équation (4) fournit

$$t_2-t_1=5u_m\frac{Q}{fC}\sqrt{\frac{C_f}{2}}\log_n(1+5P),$$

de sorte que la température t_2 à la sortie de la zone de transition s'écrit

$$(5)\qquad t_2=5u_m\frac{Q}{fC}\sqrt{\frac{C_f}{2}}[P+\log_n(1+5P)].$$

Dans notre calcul, qui revient à admettre dans toute la zone laminaire-transition $\mu'/\mu=(y^+/12,5)^3$, les équations (3) et (4) donnent respectivement pour u_2 et t_2 à la frontière de la zone turbulente

$$(3\,bis)\qquad u_2=\frac{f}{\mu}\int\frac{dy}{1+\left(\dfrac{y^+}{12,5}\right)^3}=\frac{f\delta''}{\mu}\int_0^{2,5\,\delta''}\frac{\dfrac{dy}{\delta''}}{1+\left(\dfrac{y}{\delta''}\right)^3}=\frac{f\delta''}{\mu}\int_0^{2,5}\frac{dz}{1+z^3},$$

$$(4\,bis)\qquad t_2=\frac{Q}{\lambda}\int\frac{dy}{1+P\left(\dfrac{y^+}{12,5}\right)^3}=\frac{Q\delta''}{\lambda\sqrt[3]{P}}\int_0\frac{d\left(\dfrac{y\sqrt[3]{P}}{\delta''}\right)}{1+\left(\dfrac{y\sqrt[3]{P}}{\delta''}\right)^3}=\frac{Q\delta''}{\lambda\sqrt[3]{P}}\int_0^{2,5\sqrt[3]{P}}\frac{dz}{1+z^3},$$

équations qui, divisées membre à membre, fournissent,

$$(6)\qquad t_2 = u_2 \frac{Q}{\lambda} \frac{\mu}{f} \frac{1}{\sqrt[3]{P}} \frac{\int_0^{2,5\sqrt[3]{P}}}{\int_0^{2,5}} = u_2 \frac{Q}{fC} P^{\frac{2}{3}} \frac{\int_0^{2,5\sqrt[3]{P}}}{\int_0^{2,5}}$$

ou, en tenant compte de la valeur $u_2 = 13,5\sqrt{f\rho}$,

$$(6\,bis)\qquad t_2 = 13,5 \frac{Q}{fC} u_m \sqrt{\frac{C_f}{2}} P^{\frac{2}{3}} \frac{\int_0^{2,5\sqrt[3]{P}}}{\int_0^{2,5}}.$$

Le rapport des deux intégrales qui figurent dans l'expression précédente n'est autre que le rapport des ordonnées de la courbe de la figure 2 pour $z = 2,5\sqrt[3]{P}$ et pour $z = 2,5$.

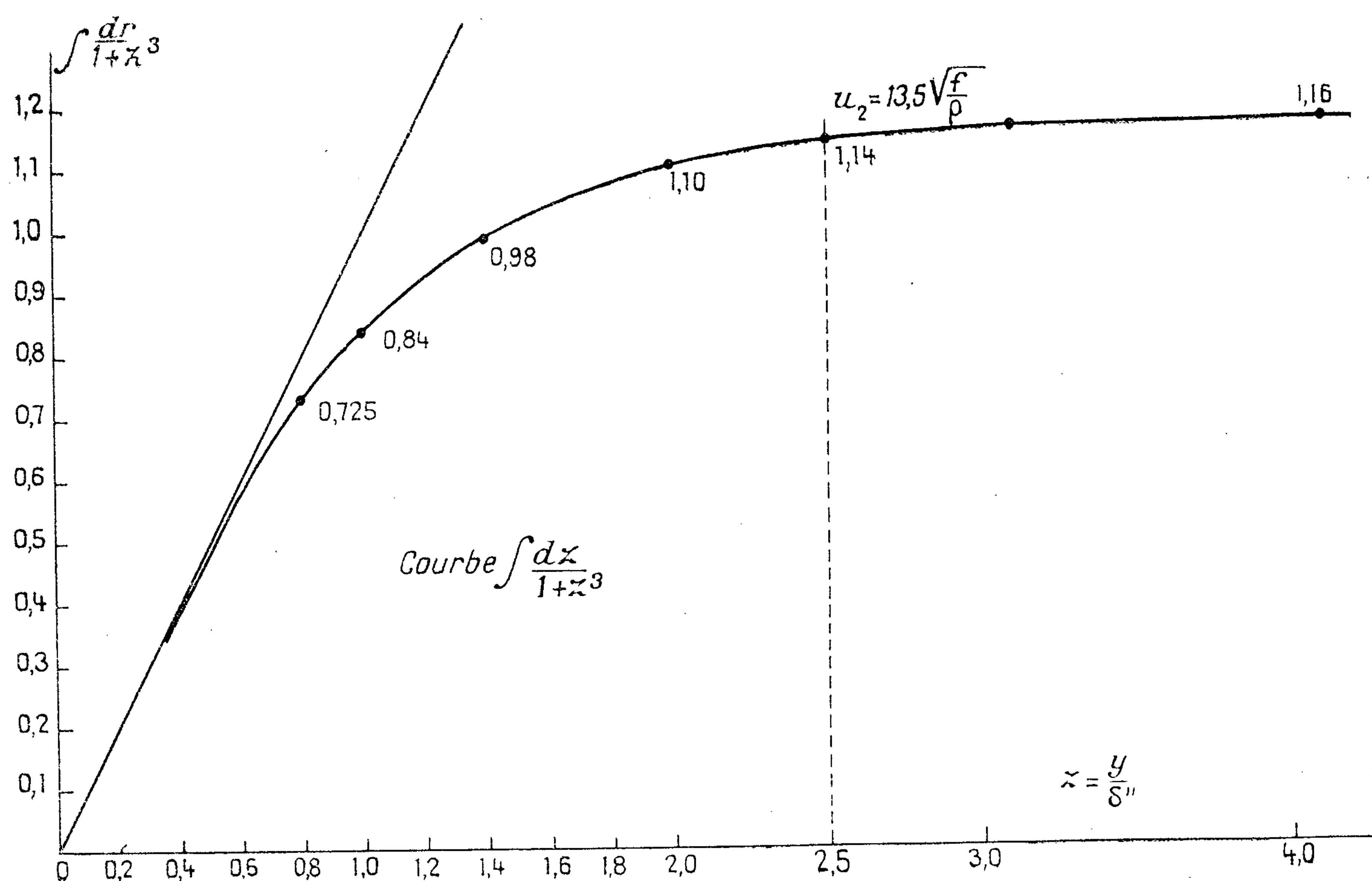


Fig. 2.

Pour des valeurs de P égales ou supérieures à l'unité le rapport précédent est pratiquement égal à 1.

Les relations (3) et (4) peuvent également se traduire sur la figure 1, la première par la courbe AFD en trait plein, la seconde par la même courbe

dont les abscisses sont réduites dans le rapport $\sqrt[3]{P}$ ([5]); le rapport T/u pour un y donné est fourni par le rapport des aires des deux courbes entre o et y; on y retrouve bien le fait que, pour y^+ égal à 30 ce rapport est très sensiblement égal à $\sqrt[3]{P}$; il n'en est évidemment plus de même pour les valeurs de P inférieures à l'unité.

Si l'on rapproche les relations (5) et (6 *bis*), cela revient à comparer les grandeurs

$$P+\log_n(1+5P) \quad \text{et} \quad 2{,}7\,P^{\frac{2}{3}}$$

dont les valeurs sont indiquées ci-dessous :

P.	1.	10.	50.	100.	125.
$P+\log_n(1+5P)$	2,8	13,9	55,5	106	131,5
$2{,}7\,P^{\frac{2}{3}}$	2,7	10,8	36,5	58	67,5

On voit que pour les grandes valeurs du nombre de Prandtl, le calcul de Martinelli conduit à des chutes de température nettement trop élevées dans l'épaisseur de la couche laminaire.

Si l'on se reporte à la figure 1 on aperçoit immédiatement la raison de ce désaccord; pour $P=125$ la courbe qui donne dT/dy est presque toute entière à l'intérieur de la zone $y^+=0$ $y^+=5$, alors que la considération d'une zone AB purement laminaire fournit une courbe dT/dy entièrement à l'extérieur de cette zone ([6]). Nous avons eu d'ailleurs l'occasion ([1]) de faire remarquer que la couche laminaire thermique a une épaisseur égale à celle de la couche laminaire dynamique réduite dans le rapport $P^{1/3}$.

En ce qui concerne le noyau turbulent, si l'on désigne par r le rayon du conduit, les équations (3) et (4) doivent s'écrire (y distance à la paroi) :

$$f\frac{r-y}{r}=\mu\left(1+\frac{\mu'}{\mu}\right)\frac{du}{dy}, \tag{3 ter}$$

$$Q\frac{r-y}{r}=\lambda\left(1+P\frac{\mu'}{\mu}\right)\frac{dT}{dy} \tag{4 ter}$$

ou

$$\frac{\dfrac{dT}{dy}}{\dfrac{du}{dy}}=\frac{Q}{fC}\,\frac{P\left(1+\dfrac{\mu'}{\mu}\right)}{1+P\dfrac{\mu'}{\mu}}=\frac{Q}{fC}\,\frac{5P\dfrac{r}{\delta''}\dfrac{r-y}{r}\dfrac{y}{r}}{1-P+5P\dfrac{r}{\delta''}\dfrac{r-y}{r}\dfrac{y}{r}}. \tag{7}$$

Pour des valeurs de P supérieures à l'unité il est aisé de montrer que le dernier rapport ne diffère de 1 que de quelques pour-cent ([7]) de sorte que l'on peut écrire, pour la zone turbulente :

$$\frac{t_0-t_2}{u_0-u_2}=\frac{Q}{fC}. \tag{8}$$

En définitive, compte tenu des équations (6) et (8), il vient

$$Q = \frac{t_2 f C}{u_2 P^{\frac{2}{3}}} = \frac{(t_0 - t_2) f C}{u_0 - u_2} = \frac{t_0 f C}{u_0 - u_2 + u_2 P^{\frac{2}{3}}},$$

d'où

$$(9) \qquad \alpha_0 = \frac{Q}{t_0} = \frac{\dfrac{fC}{u_0}}{1 + \dfrac{u_2}{u_0}\left(P^{\frac{2}{3}} - 1\right)} = \frac{\dfrac{fC}{u_0}}{1 + 13{,}5\sqrt{\dfrac{C'_f}{2}}\left(P^{\frac{2}{3}} - 1\right)},$$

C'_f désignant le coefficient de frottement rapporté à u_0 : $C'_f = f/[(1/2)\rho u_0^2]$.

En vue des applications, il est en général plus commode de considérer la vitesse moyenne u_m et le coefficient de frottement C_f rapporté à cette vitesse; de même on peut considérer le coefficient de convection α rapporté à la température moyenne t_m dans une section (4); l'expression (9) peut alors s'écrire, en explicitant le nombre de Margoulis :

$$(10) \qquad \frac{\alpha}{C\rho u_m} = \frac{t_0}{t_m}\frac{u_m}{u_0}\frac{\dfrac{C_f}{2}}{1 + 13{,}5\dfrac{u_m}{u_0}\sqrt{\dfrac{C_f}{2}}\left(P^{\frac{2}{3}} - 1\right)}.$$

La confrontation numérique de cette formule avec celle proposée par Martinelli montre, comme on devait s'y attendre, une divergence notable pour les grandes valeurs de P. Cela tient évidemment au fait que les deux termes rapprochés plus haut jouent le rôle essentiel dans la résistance thermique du fluide; pour un nombre de Prandtl de l'ordre de 100, la formule (10) donne des valeurs numériques environ deux fois plus élevées que celle de Martinelli.

Dans une prochaine étude nous envisagerons le cas des nombres de Prandtl inférieurs à l'unité, pour lesquels la formule (10) cesse d'être rigoureuse.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) G. Ribaud, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 460 et 541 ; *J. Phys. Rad.*, **2**, 1941, p. 12 et suiv.

(2) *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.*, **69**, 1947, p. 947.

(3) Mc Adams, *Heat transmission*, 3e éd., 1954, p. 210.

(4) Les auteurs américains représentent ce coefficient de frottement par la lettre f.

(5) En ponctué est tracée la courbe $(\lambda/Q)(dT/dy)$ pour un nombre de Prandtl égal à 8; les abscisses sont celles de du/dy réduites dans le rapport 2. De même pour $P = 125$ et $1/8$ où les abscisses sont divisées par 5 et 0,5.

(6) La même remarque s'applique aux autres formules proposées dans lesquelles le calcul isole la zone laminaire « pure ». Nos propres calculs reviennent à admettre que dans toute la zone entre paroi et noyau turbulent $\mu'/\mu = (y/\delta'')^3$.

(7) Pour $R = 10^4$, $(r/\delta'' = 25)$ l'écart est de 3 % ; pour $R = 10^5$ il n'atteint pas 1 %.

ETHNOMYCOLOGIE. — *Les champignons divinatoires utilisés dans les rites des Indiens Mazatèques, recueillis au cours de leur premier voyage au Mexique, en 1953, par Mme Valentina Pavlovna Wasson et M. R. Gordon Wasson.* Note (*) de M. **Roger Heim.**

1. Les relations des premiers voyageurs espagnols qui parcoururent le Mexique aux XVIe et XVIIe siècles [F. Bernardino de Sahagún (1), Francisco Hernàndez (2), Jacinto de la Serna (3), etc.], nous ont apporté quelques données sur l'usage, par des tribus d'Indiens, notamment de la région d'Oaxaca, de champignons dont le pouvoir narcotique et enivrant servait aux sorciers ou *curanderos* au cours de cérémonies rituelles, destinées à dévoiler l'avenir et à découvrir le lieu de dépôt d'objets volés, à la faveur de rêves colorés, d'hallucinations fantastiques, accompagnées d'hilarité et d'excitation, ou de torpeur, et généralement de bien-être, rappelant de près les sensations qu'on éprouve après l'absorption de la racine du peyotl (*Lophophora Williamsi*) et, dans une certaine mesure après l'utilisation des graines de l'ololiuqui (*Rivea corymbosa*) et de quelques espèces de *Datura*. A petite dose, ces champignons sont réputés comme exerçant une action thérapeutique; une quinzaine de champignons produisent délire et enivrement; à forte dose (50-60 exemplaires) ils mèneraient à des intoxications sérieuses; à dose importante et répétée les excitations ressenties conduiraient même à l'aliénation et au suicide, ainsi qu'il se produisit au cours des fêtes qui accompagnèrent le couronnement de Montezuma II, en 1502, si l'on en croit Diego Duràn (4).

Les assertions de W. Safford (5) prétendant que ces actions, attribuées à des champignons, étaient imputables au peyotl furent infirmées par Bl. P. Peko, par La Barre, et surtout par Evans Schultes (6) qui put identifier, à la suite de ses investigations parmi les Indiens Mazatèques, en 1938, l'Agaric utilisé par les sorciers, le *teo-nanácatl* des anciens Aztèques et Chichimèques, au « *Panæolus campanulatus* L. var. *sphinctrinus* (Fr.) Bres. », espèce également européenne, même cosmopolite, détermination dont nous avons pu vérifier l'exactitude, grâce aux spores, mesurées sur les échantillons mêmes. Le même auteur signale que J. B. Johnson a mentionné l'existence de trois espèces de champignons utilisés par les devins (*brujos*) mazatèques : steyé et tsamiyé, tsamikéshu et tsamikindé, sur la nature desquels aucune information n'a été réunie.

On connaît d'ailleurs deux relations de méfaits causés par des *Panæolus* en Grande-Bretagne (7) et aux États-Unis (8), ces troubles, très passagers, que Krieger a rappelés (9), étant caractérisés par une sorte d'enivrement et une perte de mémoire.

2. C'est en août 1953 que Mme V. P. Wasson et M. R. Gordon Wasson entreprirent une première expédition dans le pays mazatèque en vue de participer aux cérémonies et, si possible, de vérifier eux-mêmes les symptômes décrits par les anciens auteurs sur lesquels ils ont réuni une abondante bibliographie. Ils purent assister ainsi à Huautla de Jiménez, de 9 h du soir à 3 h du matin, au rite divinatoire qu'ils décrivent minutieusement dans un ouvrage actuellement sous presse, et dans lequel furent utilisées cinq espèces différentes d'Agarics dont deux recueillies en bon état (nos 3 et 4) et une troisième espèce selon des frustules incomplètes (no 1). Tous ces matériaux me furent transmis par M. Gordon Wasson aux fins d'étude.

Le no 1 à hyménium beige, à spores ocre clair terne vues au microscope, de 6-7,5 × 4,5-5 (— 5,5) μ en profil frontal, de 6-7,5 × 3,7-4,7 μ en profil dorsiventral, à large pore germinatif (1,6 μ), montre un chapeau visqueux, bombé, non séparable du chapeau, un long pied robuste, une chair de saveur un peu âcre ; il croît en groupes dans les lieux herbeux et marécageux, sur la terre nue. D'après le collecteur autochtone, Aurelio Carreras, ce champignon est de consistance cireuse, de couleur dorée et d'efficacité hallucinatoire élevée. Sa détermination précise nous fut permise plus tard, grâce à des échantillons abondants. C'est ce champignon que consomma en 1955 M. Gordon Wasson et qui révéla à celui-ci des hallucinations colorées extraordinaires. Nous y reviendrons.

Par contre, nous avons pu identifier plus aisément les autres espèces, et les cultiver au laboratoire sur milieux artificiels, à partir des spores.

Du deuxième champignon, M. G. Wasson nous communiqua à la fois une sporée et des échantillons (secs et conservés en liquide formolé), mais l'étude que nous en fîmes nous révéla que la nature spécifique de la première (no 2) différait de celle des seconds (no 3).

La sporée, noire, comprend des spores mûres, brun pourpre foncé et opaques sous le microscope, de 10,5-12,5 (— 13,5) × 8-9,7 μ et subcitriformes-hexagonoïdes en profil frontal, amygdaliformes et larges de 6,5-8 μ en profil dorsiventral, à large pore débordant (3,5 μ). Elle correspond indubitablement à un *Panæolus* qui semble se rapporter à *P. fimicola sensu* Ricken, Lange. Nous avons pu, à partir de ces spores, cultiver l'espèce et obtenir des carpophores normaux, dont les particularités confirment cette détermination.

Les échantillons no 3, par contre, se rattachent à un Ianthinosporé du genre *Psilocybe* que nous appellerons *P. mexicana* nob., qui croît dans les pâtures au voisinage immédiat des crottins de cheval, mais non sur eux. Il n'est pas sans ressembler physionomiquement au précédent *Panæolus* et semble constituer l'espèce la plus fréquemment utilisée et l'une des plus appréciées des Mazatèques. Ses caractères différentiels s'appliquent

aux dimensions relativement petites des carpophores dont le diamètre du chapeau, strié, brun-roux, muni d'un minuscule mamelon aigu, atteint 1-1,8 cm, au pied grêle, flexueux et brun noirâtre, à la saveur « âcre », aux spores obovoïdes, translucides, mesurant 8,3-10-12 (—14) × 6-8 (—9,5) μ en profil frontal, × 5,5-7 (— 8) μ en profil dorsiventral, à endospore brun-roux et exospore ocre clair, au pore non débordant, large de 1,8 μ, aux poils fusiformes d'arête. Il a formé sur milieu artificiel un mycélium laineux et blanc, différent de celui du *Panæolus fimicola* et resté stérile.

Le n° 4 est une magnifique espèce de Strophaire bien caractérisée tout d'abord par le virage instantané de la chair en bleu outremer puis en bleu noir à la section, par le chapeau ocre, à fort umbo brun orangé papilleux, d'abord acéré, par le pied long, l'anneau infère, ample, membraneux et déchiré, puis pendant, par ses spores de 12-13,5 (— 15) × 9-10 μ en profil frontal subtilement hexagonal, × 7,5-8,7 en profil dorsiventral, à large pore germinatif non débordant (1,7-2 μ). Le champignon croît, isolé, sur les bouses de vaches, dans les pâtures et les prés.

En culture sur milieux divers, au Laboratoire, il a pu non seulement fournir un abondant feutrage cotonneux de mycélium blanc, à reflet verdâtre, mais produire après deux ou trois mois, sur fumier aseptique de cheval et fumier de bovidés watusis, de nombreux carpophores dont le chapeau atteignait 4 à 7 cm de diamètre.

Nous croyons devoir rapprocher étroitement cette espèce d'une part du *Stropharia cubensis* Earle (1906), décrite — incomplètement — de Cuba, de Porto-Rico et du Honduras britannique, d'autre part du « *Nematoloma* » *cærulescens* Pat. (1907), du Tonkin, l'un et l'autre terricoles, enfin du *Stropharia cyanescens* Murrill (1941), venant sur sciure de bois en Floride, dont la description concorde parfaitement avec celle de notre espèce mexicaine, y compris la mention d'un umbo conique.

Il existe également au Japon un *Stropharia venenata* Imai (1932, 1938), considéré comme vénéneux, connu sous les noms de shibiretake et de waraitake-modoki, qui croît sur le bois pourri, la paille et le crottin; comme dans notre Strophaire mexicain la chair y vire rapidement en bleu d'azur, mais les dimensions des carpophores et des spores, beaucoup plus petites que dans les autres espèces, et la présence d'un chevelu de rhizoïdes à la base du pied, contredisent une synonymie proposée par Singer.

Les cinq Strophaires ci-dessus rappelés, dont trois probablement sont identiques, constituent d'ailleurs une section ou une stirpe naturelle, caractérisée par le virage instantané en bleu vif soit de la chair, soit du revêtement du pied, et dont l'aire coïncide avec les domaines caraïbe d'une part, extrême-oriental d'autre part (*Cærulescentes* Sing.); ils restent cependant apparentés au *Stropharia squamosa* Fr. ex Pers..

Au Champignon mazatèque nous donnerons le nom de *Stropharia cubensis* Earle.

Une cinquième espèce à pouvoir divinatoire, connue à Huautla, dont aucun spécimen ne nous parvint, croîtrait sur le bois mort ou pourri.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) *Historia general de las Cosas de Nueva España*, 3, Mexico, 1829-1830 (trad. française : *Histoire générale des choses de la nouvelle Espagne*, par D. Jourdanet et R. Siméon, Paris, 1880).

(2) *De historia plantarum Novæ Hispaniæ*, 2, p. 357, Rome, 1790.

(3) *Manual de ministros de Indios para el conocimiento de sus idolatrias y extirpacion de ellas*. Colecc. de document. inéditos para la histor. de España, 104, p. 61-63, Madrid, 1892.

(4) *Historia de las Indias de Nueva España*, 1578.

(5) *Bot. Soc.*, Washington, mai 1915; *Journ. Hered.*, 6, 1915, p. 291; etc.

(6) *Bot. Mus. Leafl.*, Harward Univ., 4, n° 8, avril 1937; *ibid.*, 5, n° 5, nov. 1937; *ibid.*, 7, n° 3, févr. 1939; *American Anthropologist*, nouv. série, 42, 1816, p. 429-453.

(7) G. Glen, *London Medical and Physical Journ.*, 1816, p. 451-453.

(8) Beaman Douglass, *Torreya*, 17, n° 10, 1917, p. 171-174 et 209-221.

(9) L. C. C. Krieger, *Mycologia*, 3, 1911, p. 200-202; *A popular guide to the Higher Fungi of New-York State*, Albany, 1935, p. 147.

PHYSIOLOGIE. — *Étude du sang durant la période dite de mort clinique après l'arrêt circulatoire anoxique*. Note de MM. **Léon Binet** et **Maurice V. Strumza**.

La suspension de la respiration et l'arrêt de la circulation n'entraînent pas la perte immédiate de toute activité cellulaire. Nous nous sommes demandés si l'étude du sang ne rendait pas compte de l'évolution de cette vie cellulaire qui se prolonge pendant plusieurs dizaines de minutes. Aussi, avec la collaboration de M[mes] Absil et J. M. Strumza-Poutonnet, de M[lles] J. Brelet, J. Chevan et M. Leblanc, de MM. M. Vermot et P. Woerth, avons-nous exploré les gaz du sang (oxygène et anhydride carbonique), la glycémie et le pH sanguin, l'azotémie, la glutathionémie, le taux des hématies et des globules blancs.

Après avoir subi une prise de sang témoin, 16 chiens anesthésiés au chloralose ont été soumis à une anoxie extrême par respiration d'azote pur. L'arrêt cardiaque survient rapidement dans ces conditions et une seconde prise de sang est effectuée, par expression du cœur, dès l'interruption de la circulation. Il est à remarquer que généralement, les auricules continuent à battre pendant quelques minutes encore. C'est donc l'arrêt des contractions ventriculaires et l'interruption circulatoire qui constituent les critères de la mort clinique.

La trachée de l'animal en expérience restant reliée au réservoir d'azote, afin d'éviter une éventuelle réoxygénation pendant les manœuvres ultérieures, une circulation artificielle par la pratique du massage cardiaque est entretenue pendant 2 h. La baisse du tonus myocardique et vasculaire rend la circulation artificielle de moins en moins intense, la pression artérielle baissant progressivement. Certains territoires de l'organisme étant ainsi moins bien irrigués que d'autres, le sang récolté par l'artère fémorale ou la carotide ne correspond pas strictement au sang mêlé du début de l'expérience. Malgré cette restriction, les échantillons de sang prélevés 30, 60 et 120 mn après l'arrêt cardiaque donnent des résultats homogènes résumés dans les tableaux suivants :

	Moyennes.	Valeurs extrêmes.
Oxygène artériel en millilitres pour 100.		
Avant anoxie	21,63 ± 0,92	16,75–27,21
A l'arrêt cardiaque	0,72 ± 0,07	0,24–1,17
30 mn après l'arrêt cardiaque	0,62 ± 0,06	0,24–0,85
60 » »	0,51 ± 0,06	0,24–0,72
120 » »	0,56 ± 0,04	0,24–0,73
CO_2 *total plasmatique en volumes pour* 100.		
Avant anoxie	37,24 ± 1,87	23,69–48,46
A l'arrêt cardiaque	35,04 ± 1,89	20,76–48,00
30 mn après l'arrêt cardiaque	33,63 ± 1,68	17,52–44,67
60 » »	29,87 ± 1,63	17,52–38,71
120 » »	27,79 ± 1,72	13,47–39,32
Glycémie en grammes pour 100.		
Avant anoxie	0,860 ± 0,025	0,73–1,03
A l'arrêt respiratoire	0,935 ± 0,036	0,72–1,15
A l'arrêt cardiaque	1,054 ± 0,091	0,76–1,61
30 mn après l'arrêt cardiaque	1,241 ± 0,174	0,76–2,35
60 » »	1,308 ± 0,280	0,40–3,23
120 » »	1,350 ± 0,230	0,40–2,65
pH (mesuré au pH mètre électrique) *valeurs ramenées à* 38° C.		
Avant anoxie	7,366 ± 0,024	7,23–7,51
A l'arrêt cardiaque	7,188 ± 0,032	7,00–7,40
30 mn après l'arrêt cardiaque	6,835 ± 0,045	6,55–7,06
60 » »	6,690 ± 0,047	6,40–7,00
120 » »	6,550 ± 0,040	6,31–6,82
Urée sanguine dosée à l'hypobromite en grammes pour 1000.		
Avant anoxie	0,290 ± 0,017	0,22–0,44
A l'arrêt cardiaque	0,295 ± 0,017	0,20–0,44
30 mn après l'arrêt cardiaque	0,311 ± 0,016	0,22–0,44
60 » »	0,343 ± 0,019	0,22–0,48
120 » »	0,342 ± 0,018	0,24–0,47

	Moyennes.	Valeurs extrêmes.
Glutathion total (GT) *et Glutathion réduit* (GR).		
GT avant anoxie	44,84 ± 1,95	33,7-60,8
GR »	33,16 ± 1,68	19,5-46,4
GT à l'arrêt cardiaque	63,65 ± 2,29	39,1-78,8
GR »	53,28 ± 1,90	39,1-68,6
GT 30 mn après l'arrêt cardiaque	61,93 ± 1,91	47,9-72,7
GR » »	53,79 ± 2,61	33,1-71,9
GT 60 » »	61,18 ± 2,13	43,3-83,3
GR » »	54,87 ± 1,85	38,5-70,9
GT 120 » »	63,01 ± 2,42	52,8-80,2
GR » »	56,73 ± 2,45	47,9-76,2
Taux des hématies par millimètre cube.		
Avant anoxie	7 004 000 ± 219 000	5 100 000-8 130 000
A l'arrêt cardiaque	8 292 000 ± 278 000	7 010 000-9 900 000
30 mn après l'arrêt cardiaque	7 713 000 ± 345 000	5 700 000-9 900 000
60 » »	7 225 000 ± 423 000	4 500 000-9 600 000
120 » »	7 382 000 ± 482 000	4 140 000-8 100 000
Taux des leucocytes.		
Avant anoxie	7 450	1 500-14 700
A l'arrêt cardiaque	6 280	1 500-16 500
30 mn après l'arrêt cardiaque	4 635	600-9 900
60 » »	5 100	900-14 400
120 » »	4 620	900-13 200

Les résultats suivants suggèrent quelques commentaires :

L'oxygène du sang artériel a presque totalement disparu au moment de l'arrêt cardiaque : 0,72 ml pour 100 g de sang. Si les dosages ultérieurs semblent révéler une faible baisse qui se prolonge pendant la première heure, il est difficile de l'interpréter comme la conséquence de l'utilisation par l'organisme de l'oxygène sous une aussi basse tension. Par contre, on constate un parallélisme frappant avec l'évolution du nombre des globules rouges qui circulent : baisse pendant la première heure qui suit la polyglobulie intense anoxique enregistrée lors de l'arrêt cardiaque. Les valeurs de l'oxygène et le nombre des hématies sont au contraire légèrement plus élevées à la deuxième heure qu'à la première heure après l'arrêt cardiaque. La quantité d'oxygène transportée par chaque hématie est sensiblement constante, l'organisme ne semble donc plus utiliser l'oxygène du sang à partir du moment où le cœur est arrêté. La disparition progressive de la polyglobulie avec la prolongation de l'expérience peut s'expliquer par la sédimentation des hématies dans les organes réservoirs.

Les variations de l'urée sanguine sont d'amplitude trop faible et statistiquement non significatives. Par contre, la glycémie augmente régulièrement démontrant la prédominance de la glycogénolyse sur la glycolyse.

Le pH sanguin s'abaisse régulièrement et pendant toute la durée de l'épreuve.

Le glutathion total augmente considérablement au moment de l'arrêt cardiaque et demeure inchangé ultérieurement. Mais si l'on tient compte de la disparition progressive de la polyglobulie anoxique, la stabilité du glutathion total indique un accroissement de la richesse de chaque globule rouge en cet élément. Soulignons que l'accroissement porte uniquement sur la fraction réduite du glutathion. La fraction oxydée baisse au contraire régulièrement. On note en effet 11,68 mg avant anoxie, 9,67 mg à l'arrêt cardiaque, 8,14 mg 30 mn plus tard, 6,31 mg 60 mn après l'arrêt cardiaque, 6,24 mg 120 mn après l'arrêt cardiaque.

Le nombre des globules blancs baisse à l'arrêt cardiaque et continue à baisser pendant 30 mn. Il se stabilise ensuite rapidement.

De l'ensemble de ces données, il est difficile de distinguer le moment où la reprise de l'activité cellulaire normale est possible de celui où elle ne l'est plus. Le catabolisme cellulaire se poursuit pendant des dizaines de minutes, accumulant des déchets. Néanmoins pour l'oxygène, les globules blancs, l'urée, la glycémie et le glutathion, il n'y a pas de différences sensibles entre les données recueillies à la 60ᵉ minute et celles recueillies à la 120ᵉ minute. Seuls, le taux du CO_2 total plasmatique et celui du pH continuent à baisser.

Conclusions. — Ces nombres sont intéressants, en ce sens qu'ils donnent une base nouvelle et solide pour l'établissement d'une thérapeutique de la mort clinique.

CYTOLOGIE. — *L'ultrastructure des chromosomes et son évolution au cours de la spermiogenèse de l'Escargot* (Helix pomatia). I. *La spermatide. Nouvelle conception de la structure des chromosomes.* Note de M. **Pierre-P. Grassé**, Mˡˡᵉ **Nina Carasso** et M. **Pierre Favard**.

Dans une Note précédente [1], nous avons fait connaître l'existence, dans le noyau de la spermatide âgée de l'Escargot (*Helix pomatia*), de chromosomes en filaments très ténus, disposés à peu près parallèlement au grand axe du noyau et repliés plusieurs fois sur eux-mêmes. Nous appelions l'attention sur la structure apparemment homogène de ces filaments qui, sur tout leur trajet, ont le même diamètre.

L'examen de nouvelles coupes, dont quelques-unes sériées, nous a révélé plusieurs faits inédits.

Les coupes dont nous disposons mettent en évidence une nette évolution des chromosomes, mais la sériation des stades présente des difficultés.

Nous partons de spermatides à noyau relativement gros et encore globuleux, mais déjà pourvues d'un long flagelle. Les chromosomes sont alors extrêmement ténus; ils s'insèrent par leurs extrémités et leurs boucles à la membrane de la base du noyau, soulevée en cul de bouteille par le centrosome postérieur et le flagelle qui en part. La polarisation des chromosomes par le centrosome est extrêmement forte; ils ne sont pas fichés sur la surface convexe du « cul de bouteille » comme le seraient des épingles sur une pelote, mais ils se dirigent vers l'avant, parallèles entre eux et au grand axe du noyau de la spermatide. Les chromosomes décrivent de très nombreux aller et retour entre les pôles du noyau, leurs branches restant relativement rectilignes et parallèles (stade décrit par nous dans une précédente Note). Le noyau de la spermatide à ce stade contient un à trois nucléoles.

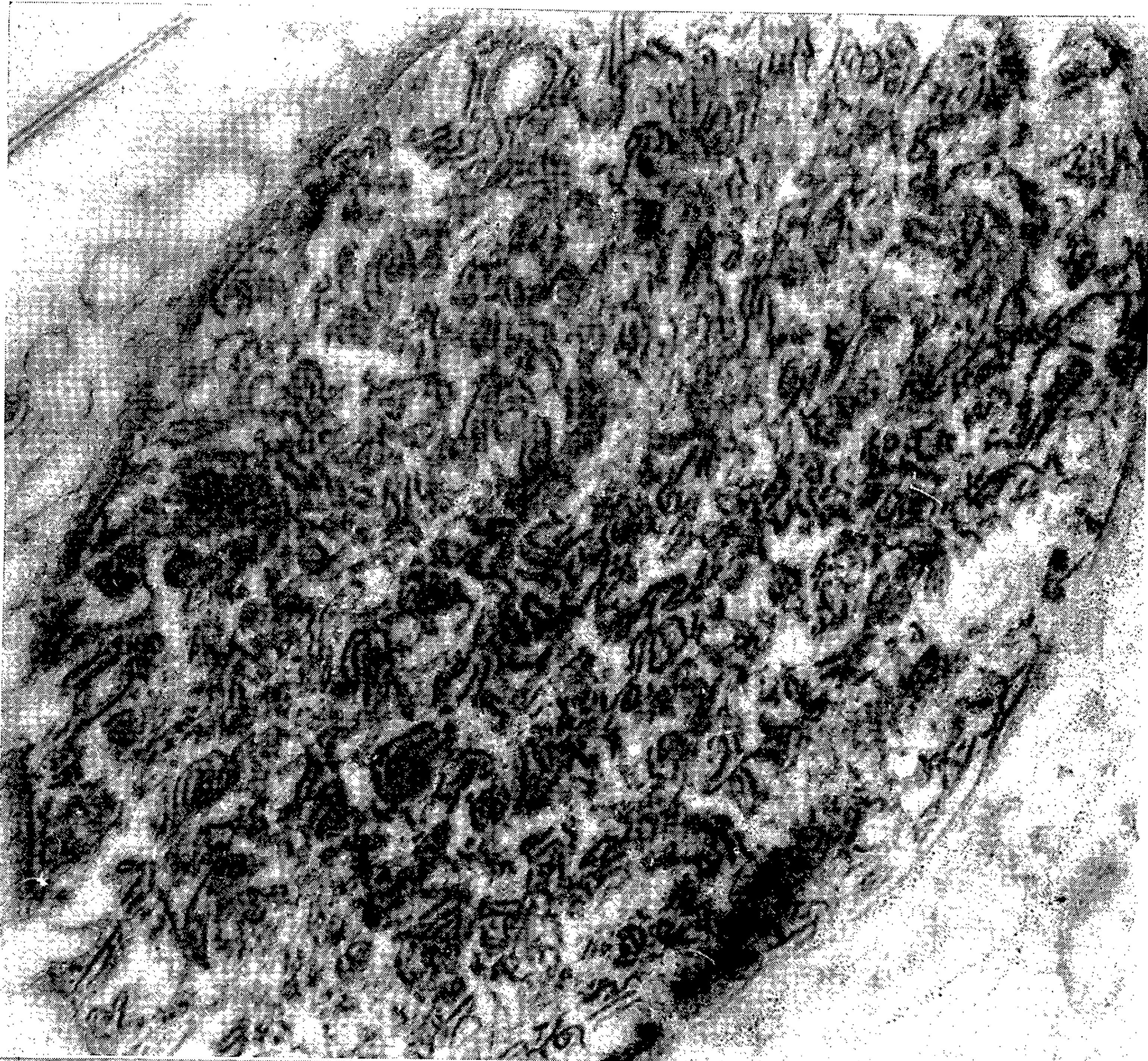
Au stade suivant, la polarisation des chromosomes demeure aussi marquée mais les boucles d'insertion sont moins nettes, moins régulières. Les chromosomes décrivent alors des courbes plus capricieuses et en même temps augmentent un peu d'épaisseur et deviennent plus osmiophiles tout en conservant un aspect homogène et un égal calibre sur toute leur longueur. Rien dans nos préparations n'autorise à supposer que cet épaississement soit lié à une spiralisation du chromosome; aucune image de spire n'apparaît dans les filaments. Si spiralisation il y a, celle-ci est d'ordre moléculaire et échappe au microscope dont nous disposons (pouvoir séparateur testé sur matériel biologique, 25 Å).

Les coupes transversales montrent des boucles, des méandres assez courts (*fig.* 1), ce qui implique que les chromosomes décrivent des circonvolutions dont beaucoup sont contenues dans des plans perpendiculaires à l'axe du noyau. L'osmiophilie des chromosomes va encore s'accentuant, car sur les photographies les filaments sont plus sombres.

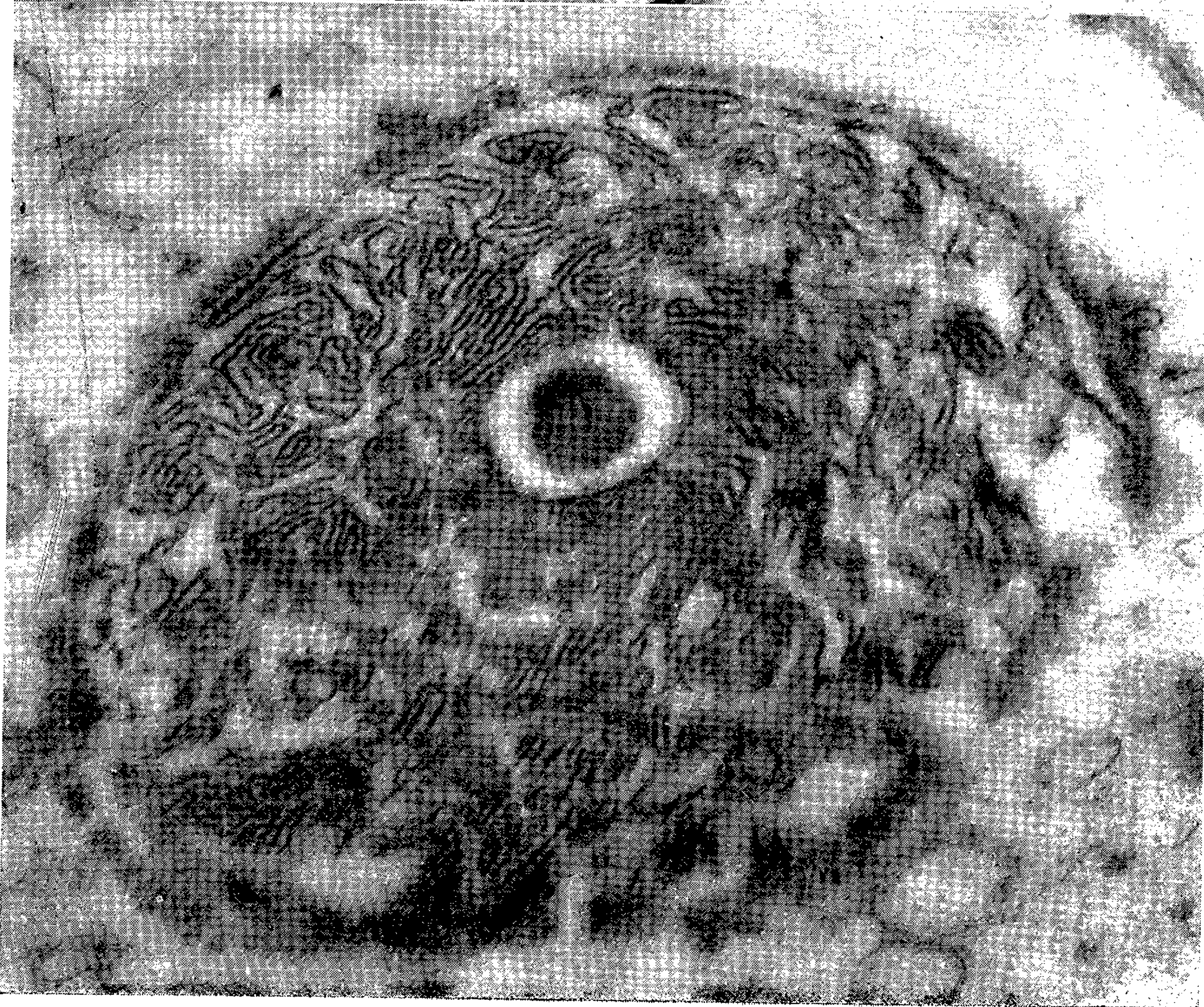
Puis, on passe à des stades où les filaments décrivent dans des plans transverses des boucles, des circonvolutions souvent longues (*fig.* 2 à 5). Certaines boucles dessinent des sortes de tourbillons qui paraissent formés par un chromosome replié ou enroulé sur lui-même (voir plus particulièrement la figure 4).

Tout de suite nous remarquerons que cet enroulement, très lâche, est un reploiement de l'élément sur lui-même, tel celui de l'intestin grêle dans la cavité viscérale, *et non une spiralisation du filament.* La distinction est d'importance. Enfin, signalons que les chromosomes sur certaines coupes paraissent légèrement plus grêles.

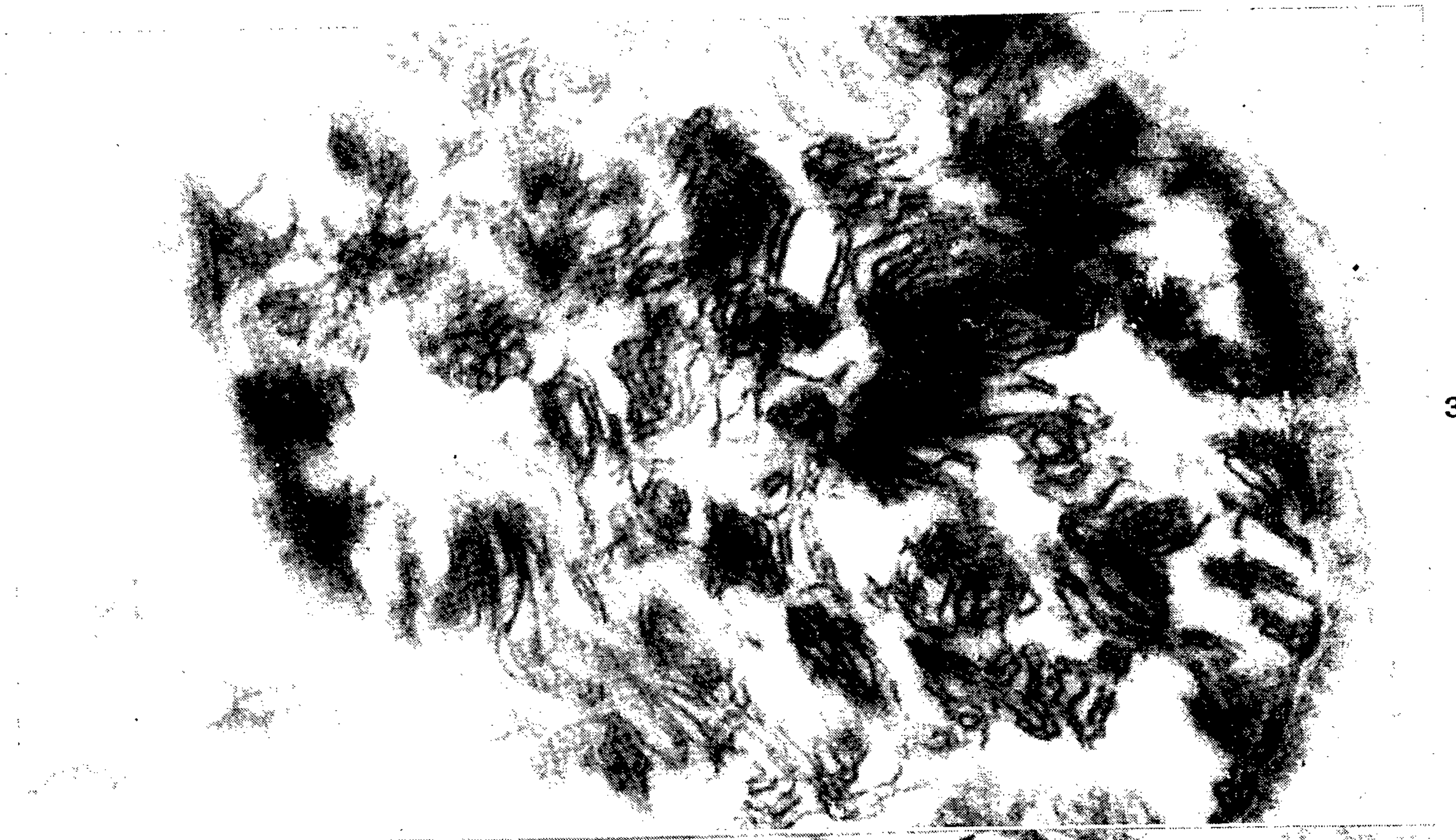
C'est à propos de ces stades que se pose une question qui a longuement retenu notre attention. On est frappé par le fait que les filaments chromosomiques sont associés par deux, courant parallèlement l'un à l'autre. Les deux filaments appartiennent-ils à un même brin replié sur lui-même



1



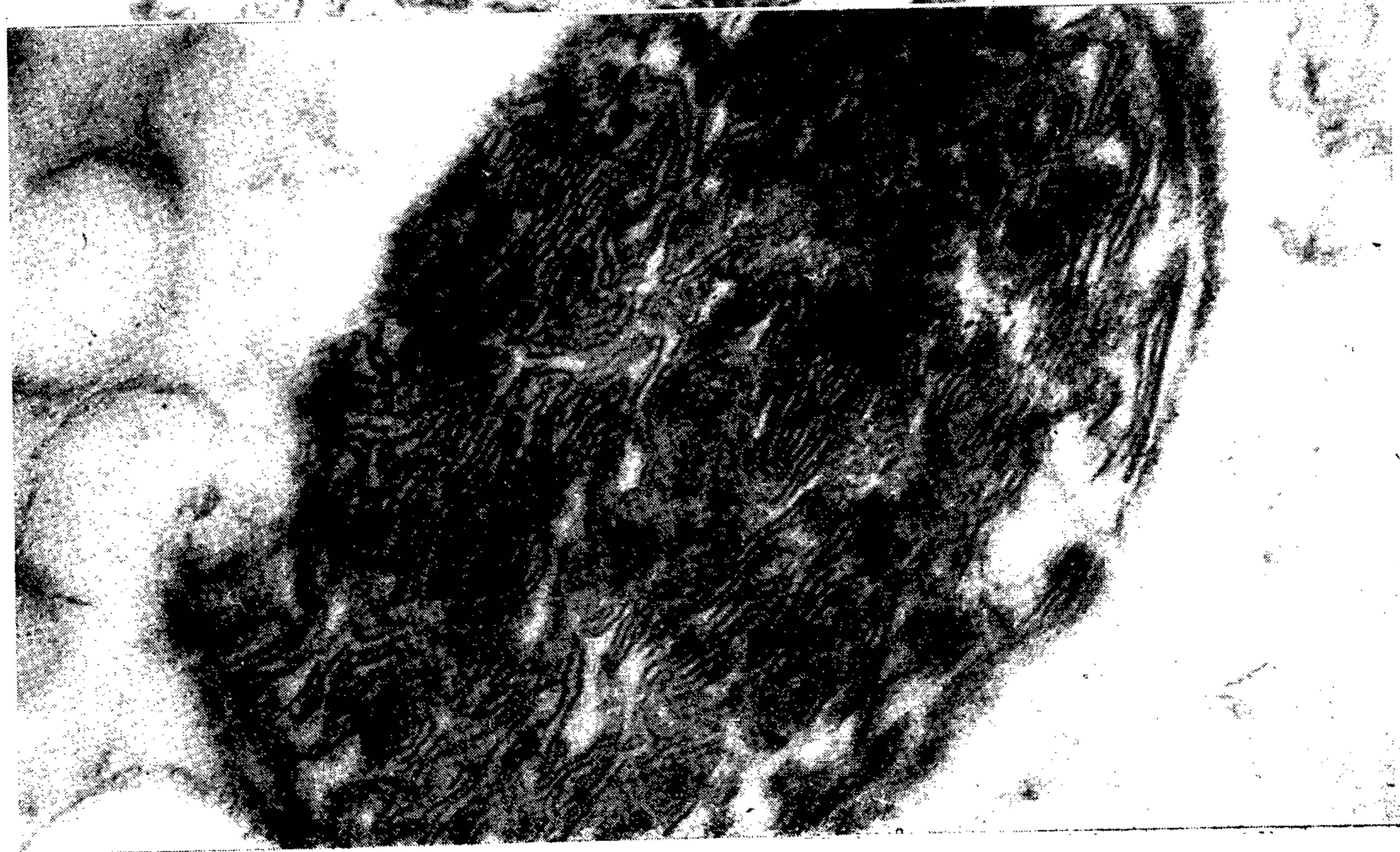
2



3



4



5

à la manière des branches d'une épingle à cheveux ou s'agit-il de deux chromonemata issus du clivage d'un chromosome ?

Diverses observations plaident en faveur de la deuxième interprétation : les points où les deux filaments restent exactement parallèles tout en décrivant les mêmes courbes ou accidents sont très fréquents; si le filament est simple, les boucles doivent être simples (deux branches), or, en différents points de nos préparations nous avons relevé l'existence de boucles à quatre branches, ce qui implique la dualité des filaments. Enfin, sur des coupes tangentielles, on voit que les deux filaments sont enrobés l'un et l'autre dans une même substance, gris foncé sur les photographies. Les filaments ont, à ce stade, un diamètre de 100 Å environ et sont séparés par une distance qu'on peut évaluer à 200 Å.

Ces observations donnent à penser que les stades à filaments relativement minces et associés par deux succèdent à la fissuration longitudinale du chromosome, les deux chromonemata restant unis par un ruban de substance osmiophile. Dans les stades à boucles et tourbillons, les nucléoles ne sont plus visibles.

Dans une Note ultérieure, nous décrirons l'évolution de l'ultrastructure des chromosomes jusqu'au stade du spermatozoïde mûr.

Les enveloppes du noyau ont une structure complexe qui varie dans le temps. Celles des spermatides jeunes à noyau encore globuleux comprend une membrane interne très osmiophile paraissant discontinue (artefact ou structure réelle ?), un revêtement externe moins osmiophile et assez mal

---

EXPLICATION DES FIGURES.

Les clichés 1, 2 et 3 ont été pris à un grossissement direct de 20 000 (à l'aide du microscope électronique RCA EMU 3A) et 4 et 5 à 30 000 ; les photographies correspondent toutes au grossissement de 50 000.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe presque transversale d'un noyau de spermatide relativement jeune, chromosomes assez épais et osmiophiles, formation de boucles courtes.

Fig. 2. — Coupe presque transversale d'un noyau de spermatide plus âgée, passant par le centrosome. Abondance de grandes boucles contenues dans un même plan; forte polarisation des chromosomes par le centrosome. Membrane nucléaire tapissée de fins tubules dont on voit les sections circulaires.

PLANCHE II.

Fig. 3. — Coupe transversale partielle du noyau d'une spermatide âgée. Très nombreuses boucles dessinées par les chromosomes dont plusieurs sont appariés.

Fig. 4. — Coupe transversale du noyau d'une spermatide âgée avec filaments chromosomiques décrivant des « tourbillons ». Remarquer la substance légèrement osmiophile qui va de l'un à l'autre des filaments.

Fig. 5. — Coupe transversale du noyau d'une spermatide âgée avec filaments dessinant de nombreuses boucles passant parfois les unes au-dessus des autres.

délimité sur sa face extérieure. A des stades plus avancés, la membrane interne est encore plus épaisse et plus osmiophile. Dans la couche externe se sont différenciés des tubules ou cannelures disposés parallèlement au grand axe du noyau lequel a alors la forme d'une olive. En coupe transversale, les sections des tubules sont circulaires (*fig.* 1 à 5), mais les sections obliques montrent bien leur forme cylindrique.

Que dans les spermatides âgées le chromosome soit simple ou constitué de deux chromonemata parallèles, l'essentiel n'est point là. Le fait capital le voici : le chromosome interphasique dans la spermatide subit une totale déspiralisation (nous ne parlons pas de la spire moléculaire imaginée par les théoriciens de la morphologie des protéines; spire que ne révèle pas notre appareil). Il devient un fil de 100 Å de diamètre environ et ne montre aucune différenciation structurale sur toute sa longueur. *L'absence de chromomères est totale.*

La richesse des noyaux des spermatides et des spermatozoïdes en acides nucléiques, et tout particulièrement en acide désoxyribonucléique, est bien connue. Les spermatides d'*Helix pomatia* n'échappent point à cette règle et leurs noyaux prennent un aspect massif quand on les traite selon la technique de Feulgen, le plus sûr des réactifs de l'acide désoxyribonucléique.

Nous devons en conclure et c'est là un point d'une grande importance que, *contrairement aux données classiques*, cet acide est uniformément réparti le long du chromosome et non concentré en des points privilégiés, lesquels correspondraient aux chromomères.

Que représente alors le chromomère ? Il ne nous vient pas à l'esprit de l'interpréter comme un artefact. La considération des chromosomes géants polyténiques des larves de Diptères nous apprend que les chromomères sont en nombre constant et distribués selon un ordre rigoureux. Un artefact ne saurait se plier à une discipline aussi stricte. Des chromosomes de cellules sexuelles d'Orthoptères acridoidea et de Vers turbellariés ont révélé des faits du même ordre.

Ris (1945) ([2]) étudiant les chromosomes plumeux ou en rince-bouteille (*lamp brush* chromosomes des auteurs de langue anglaise) et les chromosomes méiotiques de divers Orthoptères acridoidea arrivait à la conclusion que le chromosome est un filament de calibre uniforme qui décrit des coudes, lesquels correspondraient aux chromomères. En collaboration avec Grouse (1945), il applique cette interprétation aux chromosomes polyténiques des glandes salivaires des larves de Diptères. Mais les images qu'ils proposent sont insuffisantes pour enlever à elles seules la conviction. Hovanitz (1947) ([4]) rapporte que les chromosomes des globules rouges du Poulet sont dépourvus de chromomères.

Aujourd'hui, nous apportons la preuve que le chromosome interphasique (au moins dans la spermatide) :

1° subit une totale déspiralisation et de ce fait augmente considérablement de longueur;

2° ne présente aucune variation de calibre et aucune différenciation structurale (réserve faite sur le pouvoir séparateur de notre microscope) sur toute sa longueur.

Nous sommes conduits à admettre que les chromomères correspondent à des enroulements locaux du chromosome; enroulements qui, étant donné leur dimension, dépassent de beaucoup le simple coude prévu par Ris. Dans ces conditions, les loci des gènes, tels que les généticiens les ordonnent le long des chromosomes en fonction des chromomères, représentent des segments plus longs que la taille apparente des chromomères ne le laisserait croire.

Enfin, et à titre d'hypothèse, nous suggérons que le clivage du chromosome a toute chance de se produire au cours de l'interphase alors que le chromosome est déspiralisé et a déroulé ses chromomères. Nous savons que cette conception se heurte à des difficultés, notamment au clivage des chromosomes au cours de l'endomitose; mais nous savons aussi que le comportement des chromosomes au cours de ce mode de division est encore bien mal connu.

(1) P.-P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1430.
(2) H. Ris, *Biol. Bull.*, 89, 1945, p. 242-257.
(3) H. Ris et Grouse, *Proceed. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 31, 1945, p. 321-327.
(4) W. Hovanitz, *Genetics*, 32, n° 5, 1947, p. 500-504.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème variationnel.*
Note de M. **Georges Bouligand.**

Dans une Note récente (N) (1), j'ai envisagé les relations s'offrant, en géométrie euclidienne plane, entre deux problèmes :

(P_1) : recherche d'une fonction $U(x, y)$ harmonique dans un domaine D simplement connexe avec donnée sur la frontière des valeurs de $\overline{\text{grad}}^2\, U$.

(P_2) : recherche de U dans D, avec la même condition frontière Γ, en s'imposant de rendre minimum l'intégrale

$$I_D(U) = \iint_D \overline{\text{grad}}^2\, U \, dx\, dy.$$

Je signale ici que, dans (P_2), l'ensemble des fonctions U possédant un gradient continu dans $\overline{D}$ et vérifiant sur la frontière de D la condition Γ n'est pas compact.

On pourrait songer à l'établir en utilisant la classe (ϖ) des fonctions $\gamma \geq 0$, continues dans $\overline{D}$ et prenant sur la frontière de D des valeurs positives données. La borne inférieure de

$$J = \iint_D \gamma \, dx \, dy$$

pour cet ensemble de fonctions est zéro. Pour J, il n'y a donc ni compacité dans la classe (ϖ), ni possibilité d'y réaliser un minimum de J.

Mais cela ne permet pas de conclure pour $I_D(U)$, car ayant formé une suite $\gamma_1, \ldots, \gamma_n, \ldots$ faisant tendre J vers zéro, il faudrait pouvoir associer à γ_n une U_n *uniforme* dans D et telle que $\overline{\text{grad}}^2 U_n = \gamma_n$. Il s'agit ici de trouver, dans le domaine Ω, une solution d'une équation aux dérivées partielles du premier ordre qui soit uniforme, et la question paraît délicate.

En fait, cette difficulté peut être tournée grâce à la résolution complète, donnée dans (N) du problème (P_1). Soit $\varphi(z)$ un choix de la dérivée de $U + iV$, holomorphe dans D, et dont la valeur ne s'annule pas sur D, tel que $|\varphi^2(z)|$ prenne sur la frontière les valeurs de $\overline{\text{grad}}^2 U$. Après avoir ramené D au cercle-unité par une représentation conforme, on peut comme l'a signalé (N), échanger $\varphi(z)$ en un des termes de la suite $z^n \varphi(z)$. L'intégrale I_D devient alors

$$i_D^{(n)} = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^1 |z|^{2n+1} |\varphi(z)| \, d|z|.$$

Il suffit de s'en tenir au cas où $|\varphi(z)|$ est borné sur $\overline{D}$ pour voir que $i_D^{(n)}$ tend vers zéro avec $1/n$.

D'où résulte la non-compacité annoncée. Sans être exclu *a priori*, le problème (P_2) est donc d'un type anormal : en recherchant une propriété de minimum pour une solution de (P_1), on ne l'obtiendrait que dans une classe de fonctions soumise à une condition étrangère à l'énoncé initial.

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1538 (*voir* le n° 3).

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie un exemplaire en bronze de la médaille gravée par Galtié à l'effigie de M. **Arnaud Denjoy**; il sera conservé dans le médaillier de l'Académie.

M. **Harlow Shapley** adresse en hommage à l'Académie un Mémoire, écrit en collaboration avec Mme Virginia McKibben Nail, et intitulé : *Magellanic Clouds. XIV. The bar of the large cloud.*

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *Maurice Javillier*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.
Nombre de votants	60	61
	Nombre de suffrages	
M. Clément Bressou	29	36
M. Émile Terroine	12	22
M. Claude Fromageot	6	1
M. André Thomas	6	1
M. André Prévot	2	1
M. Henri Simonnet	2	
M. Achille Urbain	2	
M. Eugène Aubel	1	

M. **Clément Bressou**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Frans Van den Dungen** est élu Correspondant de la Section de Mécanique, en remplacement de M. *Théodore de Karman*, élu Associé étranger.

CORRESPONDANCE.

M. **Albert Vandel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place de Membre non résidant, vacante par la mort de M. *Maurice Gignoux*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Cern. Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Pose de la première pierre. Signature de l'accord avec le Conseil fédéral Suisse. 10 et 11 juin* 1955.

2° National physical Laboratory (Teddington). *Boundary Layer Effects in*

Aerodynamics. Proceedings of a symposium held at the National Physical Laboratory on 31st March and 1st April 1955.

3° Antonio Gião. *L'énergie des perturbations et les deux régimes du mouvement des fluides en météorologie synoptique. Sur la prévision des perturbations atmosphériques. — Essais de prévision numérique de la pression. — Le facteur de non analyticité du champ de pression et la prévision numérique.*

4° Geološki zavod LR Slovenije. (Institut de recherches géologiques de la R. P. de Slovénie, Ljubljana). *Geologija. Razprave in poročila.* 1. Knjiga.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur un problème de Lusin concernant la décomposition du continu linéaire.* Note de M. **Isaac Kapuano**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Tout ensemble linéaire M jouissant de la propriété de Baire est réunion d'un ensemble toujours de première catégorie et de $\alpha \leqq \aleph_1$ ensembles boréliens de classes $\leqq 3$ et deux à deux disjoints. La proposition est déduite des propriétés des continus héréditairement indécomposables.

Définition 1. — *a*. Un ensemble gerbé sur tout continu est dit *absolument gerbé* (en abrégé *a. g.*). Un ensemble a. g. contenu dans une réunion dénombrable d'arcs simples sera dit *ensemble de Denjoy*; *b*. Soit K un continu et $M \subset K$ un ensemble tel que si $K_0 \subset K$ est un continu, $M.K_0$ ne soit pas un ensemble de Denjoy. Nous dirons alors que M est un *ensemble non de Denjoy partout sur* K.

On sait ([1]) que, si M est un F_σ a. g., M est un ensemble de Denjoy. Cette proposition toutefois ne se généralise pas aux ensembles boréliens a. g. de classes > 2. Nous avons démontré en effet ([2]) :

Soit K *un continu unidimensionnel héréditairement indécomposable. Il existe un ensemble-*$F_{\sigma\delta}$ *canonique* ([3]) *a. g. et non de Denjoy partout sur* K.

1. *Soit* K *un continu unidimensionnel,* E, $E' \subset K$ *deux ensembles boréliens non de Denjoy,* E *l'étant même partout sur* K. *Alors* $E.E' \neq 0$.

Il suffit de démontrer la proposition quand E et E' sont des éléments. Or si E et E' sont de classe 3, ils ne sont pas séparables par des ensembles $\mathcal{E}$, $\mathcal{E}' \subset K$ de classes $\leqq 2$, puisque $\mathcal{E}.\mathcal{E}'$ contient des résiduels sur des continus $K_\nu \subset K$. La démonstration s'achève par induction.

Définition 2. — Soit $\psi = \{M_\mu\}$ une famille bien ordonnée d'ensembles-$F_{\sigma\delta}$ décroissants et tels que, si M_μ, $M_\nu \in \psi$ et $\mu < \nu$ alors $M_\mu - M_\nu$ soit non de Denjoy et que pour μ_0 de deuxième espèce on ait $M_{\mu_0} = \prod_{\mu < \mu_0} M_\mu$. On dit alors que ψ est *$\mathcal{D}$-régulière*.

2. *Soit* K *un continu héréditairement indécomposable*, E *un ensemble borélien a. g. non de Denjoy partout sur* K. *Soit* $\psi = \{\mathcal{E}_\mu\}$ *une famille* $\mathcal{D}$*-régulière telle que pour tout* μ, $E \subset \mathcal{E}_\mu \in \psi$. *Alors le type de* ψ *est inférieur au type* $\Omega^{ième}$.

Posons $\mathcal{E} = \prod_k \sum_n e_n^k$ (1) où les e_n^k sont fermés et $e_n^k \subset K$. Nous nous contentons d'envisager le cas où tout e_n^{k+1} est non dense sur tout e_m^k. Soit $\varkappa_m^r$ la réunion de tous les continus de e_m^r de diamètres $\geqq \eta > 0$. Je dis que $\bar{\varkappa}_\eta^{r+1} - \varkappa_\eta^{r+1}$ est *non dense* sur $\varkappa_n^r . \bar{\varkappa}_\eta^{r+1}$. En tout cas $\varkappa_n^{r+1} . \varkappa_\eta^{r+1}$ est fermé et donc $\varkappa_{n\eta}^r = \varkappa_n^r . \varkappa_\eta^{r+1} - \sum_m \varkappa_m^{r+1} . \varkappa_\eta^{r+1}$ un G_δ réunion de continus. Désignons par $\hat{\varkappa}_\eta^{r+1}$ la réunion de toutes les composantes connexes des continus de $\sum_n e_n^{r+1}$ de diamètres $< \eta$. C'est un F_σ. Donc $\tilde{\varkappa}_\eta^{r+1} = \hat{\varkappa}_\eta^{r+1} . \varkappa_n^r . \bar{\varkappa}_\eta^{r+1}$ est aussi un F_σ. De plus $\tilde{\varkappa}_\eta^{r+1}$ est joint à tout continu de $\varkappa_{n\eta}^r$. Or si $\varkappa_\eta^{r+1}$ est dense sur $\varkappa_n^r$, alors $\varkappa_{n\eta}^r$ est inexhaustible. $\tilde{\varkappa}_\eta^{r+1}$ ne saurait alors être un F_σ que si $\varkappa_\eta^{r+1} . \tilde{\varkappa}_\eta^{r+1} \neq \emptyset$ ce qui est absurbe. β. Si K_1, $K_2 \subset K$ sont des continus, ou bien $K_1 . K_2 = \emptyset$ ou bien $K_1 + K_2 = \mathrm{Max}(K_1, K_2)$. Dès lors la réunion de tous les continus de $\mathcal{E}$ de diamètres $\geqq \eta$ est $\varkappa_\eta = \Pi \varkappa_\eta^r$. Désignons par $\varkappa_{\mu\eta}$ la réunion de tous les continus de $\mathcal{E}_\mu \in \psi$ de diamètres $\geqq \eta$, posons [comme dans (1)] $\mathcal{E}_\mu = \Pi\Sigma e_{\mu n}^k$ et *supposons que* $\varkappa_{\mu\eta}$ *décroisse avec* μ. Si $\mu < \Omega$, il existe un $\mu' < \Omega$, un domaine $\mathcal{J}$ et un $e_{\mu n}^r$ tels que $\varkappa_{\mu\eta} - \varkappa_{\mu'\eta}$ soit dense partout dans $\mathcal{J} . \varkappa_{\mu n}^r$ ($\varkappa_{\mu n}^r$ analogue de $\varkappa_n^r$). Donc dans $\mathcal{J} . e_{\mu n}^r$ et en vertu de α, la réunion des portions de $e_{\mu n}^r$ disjointes de $\varkappa_{\mu'\eta}$ contient au sens strict celle des portions de $e_{\mu n}^r$ disjointes de $\varkappa_{\mu\eta}$. Dès lors par application itérée transfinie d'un théorème classique de Baire ([4]), on voit qu'*il existe un* $\mu_0 < \Omega$ *tel que* $\varkappa_{\mu_0\eta} = \emptyset$. γ. *Supposons que pour tout* η, $\varkappa_{\mu\eta}$ *décroisse :* Alors il existe un $\mu_1 < \Omega$ tel que $\varkappa_{\mu_1} = \sum_\eta \varkappa_{\mu_1\eta} = \emptyset$. Soit $\mathcal{E}_{\mu_1} = E + \mathcal{D}$. En vertu de 1, $\mathcal{D}$ est ensemble de Denjoy et de plus détermine $\mathcal{E}_\mu - E$ à un ensemble de Denjoy près. Donc si pour un $\mu_0^* < \Omega$ et tout $\mu > \mu_0^*$, $\varkappa_\mu = \varkappa_{\mu_0^*}$ on a aussi $\mathcal{E}_\mu = \mathcal{E}_{\mu_0^*}$.

Définition 3. — Soit $\Phi = \{\mathcal{E}_\mu\}$ une famille d'ensembles canoniques $F_{\sigma\delta}$ comme suit : α. Si μ est de deuxième espèce $\mathcal{E}_\mu = \prod_{\mu<\nu} \mathcal{E}_\nu$; β. A tout $\mathcal{E}_\mu$ nous faisons correspondre de façon univoque une famille $\mathcal{F}_\mu$ d'ensembles $e_{\mu n}^k$ parfaits dits *générateurs de* $\mathcal{E}_\mu$, et donnés comme chez Baire ([3]), en sorte que $\mathcal{E}_\mu = \Pi\Sigma e_{\mu n}^k$. Soit $\lambda_{\mu n}^k$ une portion de $e_{\mu n}^k$. Alors à tout $\nu > \mu$ correspondent des $\nu_\lambda > \nu$ tels que $\mathcal{E}_{\nu_\lambda} . \lambda_{\mu n}^k$ pour μ fixe soit décroissant. Cela étant on dit que Φ est $\mathcal{L}$*-régulière*.

3. *Supposons que* $\varkappa_{\mu_0}$ *restant fixe*, $\mathcal{E}_{\mu_0} = \mathcal{E}_{\mu_0}^1$ *décroisse, en constituant une famille* $\mathcal{L}$*-régulière* $\Phi_0 = \{\mathcal{E}_{\mu_0}^\nu\}$. *Alors le type de* Φ_0 *est inférieur au type* $\Omega^{ième}$.

Désignons par $\hat{e}_{\mu n}^{\nu k}$ le générateur générique non de Denjoy de $\mathcal{E}_\mu^\nu$. Nous nous contentons d'envisager le cas où tout $\hat{e}_{\mu n}^{\nu k}$ est dépourvu de portions,

ensembles de Denjoy. On peut supposer alors que $\hat{e}^{1k}_{\mu_0 n} - \hat{e}^{\nu k}_{\mu_0 m} = \hat{f}^{\nu k}_{\mu_0 k}$ est non dense sur $\hat{e}^{1k}_{\mu_0 n}$. Or l'un au moins des $\hat{f}^{\nu k}_{\mu_0 n}$ doit croître et devenir dense quand ν tend vers Ω. On a de même :

4. *Soit Φ_1 une famille $\mathcal{L}$-régulière d'ensembles a. g. non de Denjoy partout sur* K. *Alors le type de Φ_1 est inférieur à l'$\Omega^{ième}$ type.*

Définition 4. — $\Phi = \{\mathcal{E}_\mu\}$ étant une famille $\mathcal{L}$-régulière, soit $E \subset \mathcal{E}_{\mu_0} \in \Phi$ un ensemble contenu dans un $F_{\sigma\delta}$ canonique $\tilde{E} = \Pi\Sigma\tilde{e}^k_{\mu_0 n}$ et supposons : A tout domaine ouvert $\mathcal{O}$ joint à $\tilde{E}$ correspond un domaine ouvert $D_0 \subset \mathcal{O}$ joint également à $\tilde{E}$ et un entier k_0 tel que pour tout $k > k_0$, $\tilde{e}^k_{\mu_0 n}$ soit situé et non dense dans $\mathcal{O}_0 . e^k_{\mu_0 n}$ ($e^k_{\mu_0 n}$ générateur de $\mathcal{E}_{\mu_0}$). On dit alors que E *obéit à la condition* $\mathcal{C}_\Phi$.

5. *Soit $\Phi = \{\mathcal{E}_\mu\}$ une famille $\mathcal{L}$-régulière d'ensembles linéaires,* $E \subset \mathcal{E}_\mu \in \Phi$ *un* $F_{\sigma\delta}$ *canonique n'obéissant pas à la condition* $\mathcal{C}_\Phi$. *Si* Φ *est de* $\Omega^{ième}$ *type, il existe un* $\mu_1 < \Omega$ tel que $E - \mathcal{E}_{\mu_1} . E \neq \emptyset$.

Il existe un $\mathcal{E}_{\mu_0} \in \Phi$, des générateurs $e^{k'}_{\mu_0 \nu'}$ de $\mathcal{E}_{\mu_0}$ et une portion λ de l'un d'entre eux, tels que $E \supset \prod_{k'} \sum_{n'} e^{k'}_{\mu_0 n'} . \lambda = E_\lambda$ où les $\tilde{e}^{\nu'}_{\mu_0 n'} = e^{k'}_{\mu_0 n'} . \lambda$ obéissent aux critères de Baire ([3]). Il existe par ailleurs une représentation continue conservant les classes, transformant un continu plan héréditairement indécomposable en $\overline{\mathcal{E}}_1$ et en même temps un ensemble E'_λ — a. g. non de Denjoy partout sur un continu $K' \subset K$ — en E_λ. Si $K' = K$, on est ramené à la proposition 2, sinon à 3 et 4.

6. *Soit* $\Phi = \{\mathcal{E}_\mu\}$ *une famille $\mathcal{L}$-régulière, $\mathcal{E}_1$ étant linéaire. Si Φ est de $\Omega^{ième}$ type,* $\mathcal{E} = \Pi\mathcal{E}_\mu$ *est réunion d'un ensemble toujours de première catégorie* ([5]) *et d'un ensemble $\mathcal{E}_0$ obéissant à la condition* $\mathcal{C}_\Phi$.

Si $E \subset \mathcal{E}$ est un $F_{\sigma\delta}$ canonique, il obéit à la condition $\mathcal{C}_\Phi$ en vertu de 5. De plus une réunion dénombrable de $F_{\sigma\delta}$ canoniques obéissant à la condition $\mathcal{C}_\Phi$ est un $F_{\sigma\delta}$ canonique. Dès lors soit Λ_μ la réunion de toutes les portions des générateurs de $\mathcal{E}_\mu$ disjoints d'un $F_{\sigma\delta}$ canonique situé dans $\mathcal{E}$. Si $P \subset \mathcal{E}_1 . \Lambda_\mu$ est un ensemble parfait, il existe un $\mu_0 < \Omega$ tel que $\mathcal{E}_{\mu_0}$ soit gerbé partout sur P. Donc il existe un ensemble $\mathcal{E}_0$ obéissant à $\mathcal{C}_\Phi$ tel que $\mathcal{E} - \mathcal{E}_0$ soit toujours de première catégorie.

Cela étant soit M un ensemble linéaire jouissant de la propriété de Baire ([6]), $\Phi = \{F_\mu\}$ une famille décroissante définie comme suit : L'ensemble $\overline{M} - F_1$ est un résiduel G_δ dense partout sur $\overline{M}$ et $(\overline{M} - F_1)$. M est un $F_{\sigma\delta}$. Si μ_0 est de deuxième espèce $F_{\mu_0} = \prod_{\mu < \mu_0} F_\mu$. Si μ_0 est de première espèce $F_{\mu_0 - 1} - F_{\mu_0}$ est un résiduel G_δ dense partout relativement à $F_{\mu_0 - 1}$ et $(F_{\mu_0 - 1} - F_{\mu_0})$. M est un $F_{\sigma\delta}$. Si pour tout $\mu < \Omega$, $F_\mu \neq \emptyset$, il existe un $\mu_1 < \Omega$ tel que F_{μ_1} soit un $F_{\sigma\delta}$ canonique. On imposera alors à Φ la condition d'être $\mathcal{L}$-régulière pour $\mu > \mu_1$.

Si Φ est du $\Omega^{\text{ième}}$ type, le théorème du sommaire (⁷) est une conséquence de 6. ($\mathcal{E}_0$ est éliminé par constructions itérées dénombrables de familles telles que Φ.)

(¹) A. DENJOY, *Comptes rendus*, **151**, 1910, p. 138.

(²) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2193, lemme 2 (la condition « K caténal et plan » est superflue).

(³) N. LUSIN, *Leçons sur les ensembles analytiques*, p. 89 et 92.

(⁴) *Cf.* LUSIN, *Suites stationnaires* (*Act. sc. et ind.*, 1934).

(⁵) C. KURATOWSKI, *Topologie*, I, p. 424.

(⁶) Kuratowski (*loc. cit.*, p. 60) dit « propriété de Baire au sens restreint ».

(⁷) *Cf.* LUSIN (*loc. cit.*, p. 206) « le problème restreint du continu ».

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Comportement des solutions d'une équation linéaire du second ordre, au voisinage d'une singularité d'un coefficient.* Note (*) de M. **JEAN-MARIE BLONDEL**, présentée par M. Joseph Pérès.

Il s'agit du comportement, quand $ax+by \to 0$, de la solution d'un problème de Cauchy ou de Dirichlet, pour l'équation

$$(ax+by)^n \frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} = \mathrm{A}(x, y) z,$$

où a et $b =$ const.; $n =$ const. > 0; $0 < \alpha < \mathrm{A}(x, y) < \beta$. Les résultats varient suivant n et suivant la position de la droite singulière $ax+by=0$ par rapport aux caractéristiques issues de o, dans le plan xoy.

Premier cas : $ab > 0$. — On est ramené au type :

$$(x+y)^n \frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} = \mathrm{A}(x, y) z.$$

La droite Δ, d'équation $x+y=1$, porte les données de Cauchy z_Δ et $(\partial z/\partial x)_\Delta$ dont la première reste comprise entre deux nombres positifs, et la seconde entre deux nombres négatifs, tout le long de Δ. Par majorations et minorations, on a les résultats suivants :

Si $n < 2$, z reste régulière quand $x+y \to +0$. Précisons davantage :

Si $n < 1$, $\partial z/\partial x$ reste aussi régulière;

Si $1 \leq n < 2$, $\partial z/\partial x \to -\infty$ quand $x+y \to +0$.

Si $n \geq 2$, il existe quatre constantes positives C_1, C_2, λ_1, λ_2, telles que :

$$\mathrm{C}_1 (x+y)^{-\lambda_1} < z < \mathrm{C}_2 (x+y)^{-\lambda_2} \quad \text{si} \quad n=2,$$
$$\mathrm{C}_1 e^{\lambda_1 (x+y)^{\frac{2-n}{2}}} < z < \mathrm{C}_2 e^{\lambda_2 (x+y)^{\frac{2-n}{2}}} \quad \text{si} \quad n>2$$

Deuxième cas : $a.b < 0$. — On est ramené au type :

$$(x-y)^n \frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} = \mathrm{A}(x, y) z.$$

Les données de Cauchy sont portées par la droite $x - y = 1$. La méthode du premier cas montre que, si $n < 2$, z reste régulière quand $x - y \to +0$. Pour le cas $n \geqq 2$, on change de variables : $x - y = X$, $x + y = Y$, et l'on se limite aux solutions pour lesquelles $|\partial^2 z / \partial Y^2|$ demeure bornée.

Alors, si $n \geqq 4$ et si $A(x, y) \equiv \mathcal{A}(X, Y)$ est monotone en X, la droite $X = 0$ est ligne d'accumulation de lignes de zéros de z, avec $\lim\limits_{X \to +0} z = 0$ uniformément en Y.

Mêmes conclusions si $2 < n < 4$ et si $\mathcal{A}(X, Y)$ a une dérivée en X, qui est bornée uniformément en X et Y.

Si $n = 2$, on n'est plus sûr, en général, de la nature oscillatoire de z, quand $X \to +0$. Néanmoins, si $\mathcal{A}(X, Y)$ est continue, on a toujours $\lim\limits_{X \to +0} z = 0$. Plus précisément : $z = O(X^{(1/2)-\varepsilon})$ quand $X \to +0$, uniformément en Y. (ε = quantité > 0 arbitrairement petite).

Troisième cas : $a . b = 0$. — On est ramené au type :

$$x^n \frac{\partial^2 z}{\partial x \, \partial y} = A(x, y) z.$$

On prendra ici des données de Dirichlet : les valeurs de z portées par les droites $y = 0$ et $x = 1$. Ces données sont supposées $\in C^1$. On fait $x \to +0$.

Si $n < 1$, z reste régulière.

Si $n \geqq 1$, il faut distinguer deux circonstances, selon que $x \to +0$ avec $y < 0$; ou que $x \to +0$ avec $y > 0$.

Première circonstance : $x \to +0$ avec $y < 0$. — On suppose que chacune des données de Dirichlet reste comprise entre deux nombres positifs $> 1/2\, z(1, 0)$. Alors il existe quatre constantes positives C_1, C_2, λ_1, λ_2 telles que :

$$C_1 [|y| |\log x|]^{-\frac{1}{4}} e^{\lambda_1 [|y| |\log x|]^{\frac{1}{2}}} < z < C_2 [|y| |\log x|]^{-\frac{1}{4}} e^{\lambda_2 [|y| |\log x|]^{\frac{1}{2}}}$$

si $n = 1$.

et :

$$C_1 [|y| x^{1-n}]^{-\frac{1}{4}} e^{\lambda_1 [|y| x^{1-n}]^{\frac{1}{2}}} < z < C_2 [|y| x^{1-n}]^{-\frac{1}{4}} e^{\lambda_2 [|y| x^{1-n}]^{\frac{1}{2}}}$$

si $n > 1$.

Deuxième circonstance : $x \to +0$ avec $y > 0$. — Dans ce cas, si $\partial A / dx \geqq 0$ on, a quels que soient y_1 et $y_2 > 0$:

$$\lim_{x \to +0} \int_{y_1}^{y_2} A(x, v) z(x, v) \, dv = 0.$$

De cette convergence en moyenne de z vers 0, on peut passer à la convergence simple dans certains cas :

α. Si $A \equiv$ constante > 0, alors $\lim\limits_{x \to +0} z = 0$ uniformément en $y \in [Y_1, Y]$ avec $0 < Y_1 < Y$.

β. Si $\partial A/\partial x \geqq 0$, $\partial A/\partial y \leqq 0$ et si $Z^2(x, 0)/x^n$ est sommable sur $[0, 1]$, alors $\lim_{x \to +0} z = 0$.

γ. Si $\partial A/\partial x \geqq 0$ et si une solution garde un signe constant dans le domaine : $0 < x \leqq X$, $y_1 \leqq y \leqq y_2$, alors : $\lim_{x \to +0} z = 0$, uniformément en $y \in [y_3, y_4]$, intervalle fermé prélevé sur l'ouvert $]y_1, y_2[$.

Dans le cas où $\partial A/\partial x$ n'est pas constamment $\geqq 0$, on peut affirmer que la croissance de z quand $x \to +0$ est au plus exponentielle.

(*) Séance du 13 février 1956.

TOPOLOGIE. — *Sur l'isomorphie des divers groupes d'homologie dans certains espaces fonctionnels.* Note de M. **Sibe Mardešić**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur étudie l'espace fonctionnel R^X, X étant un compact et R un rétract absolu de voisinage, et on démontre l'isomorphie des groupes d'homologie de R^X basée sur divers cycles, particulièrement sur les cycles continus et sur ceux de Vietoris. On introduit ensuite un nouveau groupe d'homologie de R et on le trouve équivalent aux groupes de R^X mentionnés ci-dessus.

Soit X un compact (métrique) et soit R un rétract absolu de voisinage. Nous désignons par R^X l'espace de toutes les transformations continues $f: X \to R$, métrisé comme d'habitude (1). L'espace R peut être considéré comme un sous-espace de l'espace de Hilbert séparable E^ω et même comme contenu dans le cube de Hilbert $I^\omega \subseteq E^\omega$, d'où il résulte $R^X \subseteq (E^\omega)^X$. $(E^\omega)^X$ étant un espace métrique vectoriel, on obtient aisément le théorème suivant :

Théorème 1. — *R^X est un rétract de voisinage* (2) *d'un espace métrique vectoriel, la fonction rétractante étant même uniformément continue.*

Or, on peut obtenir, par une démonstration assez longue, mais pas difficile, le théorème suivant :

Théorème 2. — *Soit A un rétract de voisinage* (2) *d'un espace métrique vectoriel, dont la fonction rétractante soit même uniformément continue.*

Alors, entre les divers groupe d'homologie de A (à coefficients appartenant à un groupe abélien quelconque G), les isomorphies suivantes ont lieu :

$$H_V^p(A, G) \approx H_{CV}^p(A, G) \approx H_S^p(A, G) \approx H_C^p(A, G), \qquad (1)$$

les indices V, CV, S, C nous indiquant que l'homologie correspondante est basée respectivement sur les cycles convergents de Vietoris, les cycles convergents et compacts de Vietoris, les cycles singuliers et les cycles continus (3).

Les théorèmes 1 et 2 impliquent donc l'isomorphie des groupes $H_V^p(R^X, G)$,

$H^p_{CV}(R^X, G)$, $H^p_S(R^X, G)$ et $H^p_C(R^X, G)$. Un résultat pareil, mais plus faible a été déjà obtenu par l'auteur d'une autre façon ([1]). L'homologie basée sur les cycles continus de R^X est donc équivalente à l'homologie des cycles compacts de Vietoris, étudiée par M. K. Borsuk ([4]). Cependant elle possède des avantages importants, car on peut, en s'appuyant sur le fait que les éléments de R^X sont des fonctions, lui donner une nouvelle forme plus appropriée à l'étude de l'homologie dans l'espace R^X, en la ramenant à des problèmes d'extensions des fonctions continues.

Nous allons introduire d'abord un nouveau groupe $P^p_X(RG)$, appelé groupe d'homologie de R *au sens X* et défini comme il suit :

Un X-cycle de R est par définition une paire $(X \times z^p, f)$ d'un cycle euclidien z^p à coefficients de G et d'une transformation continue f du produit $X \times \| z^p \|$ dans R. Un tel cycle est considéré homologue à zéro si et seulement si : *a*. il existe une chaîne euclidienne x^{p+1}, avec $\partial x^{p+1} = z^p$ (∂x^{p+1} signifiant le bord de x^{p+1}) et *b*. f peut être prolongé d'une manière continue sur tout $X \times \| x^{p+1} \|$.

Théorème 3. — *Si* X *est un compact (métrique) et* R *un rétract absolu de voisinage, les isomorphies suivantes sont valables :*

$$(2) \qquad H^p_V(R^X, G) \approx H^p_{CV}(R^X, G) \approx H^p_S(R^X, G) \approx H^p_C(R^X, G) \approx H^p_X(R, G).$$

Pour établir la dernière isomorphie, on fait correspondre à la classe de $H^p_C(R^X, G)$, contenant le cycle continu (z^p, F), $F : \| z^p \| \to R$, la classe de $H^p_X(R, G)$ contenant le X-cycle $(X \times z^p, f)$, la transformation continue $f : X \times \| z^p \| \to R$ étant donnée par la relation

$$(3) \qquad f(x, y) = F(y)(x), \qquad x \in X, \qquad y \in \| z^p \|.$$

Une application de ces résultats sera publiée dans une prochaine Note.

([1]) *Voir* Sibe Mabdešić, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2287.

([2]) Non nécessairement un rétract absolu de voisinage.

([3]) Au sens de : Alexandroff-Hopf, *Topologie*, Berlin, 1953, p. 335.

([4]) *Fund. Math.*, 39, 1952, p. 25-37.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'interprétation des théorèmes de Mood.* Note de Mlle **Anne-Marie Gervaise**, présentée par M. Georges Darmois.

La qualité d'un lot de production étant caractérisée par le nombre X des défectueux contenus dans ce lot, celle d'un ensemble de lots de même taille N peut être différenciée en qualité individuelle et qualité globale des lots; si X est une variable aléatoire dont la loi de probabilité est $Pr[X = \alpha] = P(\alpha)$,

($0 \leqq \alpha \leqq N$) la qualité individuelle est la probabilité qu'un lot ait un nombre de défectueux inférieur à une quantité X_0; la quantité globale est le nombre moyen des défectueux contenus dans chaque lot, soit respectivement

$$\Pr[X \leqq X_0] = \sum_{X=0}^{X_0} P(X) \quad \text{et} \quad E(X) = \sum_X X P(X).$$

Un procédé de contrôle accepte ou rejette les lots suivant un critère fixé auquel correspond la courbe d'efficacité $L(X)$, probabilité d'accepter un lot ayant X défectueux. Après contrôle, les qualités définies ci-dessus deviennent

$$\Pr[X \leqq X_0/C] = \frac{\sum_{X=0}^{X_0} L(X) P(X)}{\sum_X L(X) P(X)} \quad \text{et} \quad E(X/C) = \frac{\sum_X X L(X) P(X)}{\sum_X L(X) P(X)}.$$

Si le but du contrôle est d'éliminer les lots trop mauvais, donc d'améliorer la qualité, il est nécessaire de chosir $L(X)$ de manière que

$$(1) \qquad \Pr[X \leqq X_0/C] > \Pr[X \leqq X_0],$$

$$(2) \qquad E[X/C] < E(X).$$

Théorème 1. — *Soit* θ *un point aléatoire ayant pour domaine des positions possibles* D *non réduit à un point et une loi de probabilité* $F(\theta)$, *la condition nécessaire et suffisante pour que sans renseignement sur la distribution* $F(\theta)$, *il soit possible d'affirmer que*

$$(3) \qquad \frac{\int_{D_0} l(C/\theta)\, dF(\theta)}{\int_D l(C/\theta)\, dF(\theta)} > \int_{D_0} dF(\theta)$$

est

$$(4) \qquad \operatorname{Max}_{D_1} l(C/\theta) < \operatorname{Min}_{D_0} l(C/\theta)$$

où $l(C/\theta)$ *est la probabilité de réalisation de l'événement* (C) *quand le point* θ *occupe la position* θ; $D_0 \subset D$ *et* D_1 *est le complémentaire de* D_0.

Théorème 2. — *L'inégalité* $E(X/C) < E(X)$ *est équivalente à*

$$(5) \qquad E[XL(X)] - E(X)E[L(X)] < 0.$$

Si $L(X)$ *est monotone, non croissante, l'inégalité* (5) *est vérifiée; si* $L(X)$ *n'est plus monotone, il existe* $P(X)$ *pour laquelle* (5) *n'a pas lieu.*

La démonstration du théorème 1 est immédiate :

Si (4) est vérifiée,

$$\frac{\int_{D_1} l(C/\theta)\, dF(\theta)}{\int_{D_0} l(C/\theta)\, dF(\theta)} \leqq \frac{\operatorname{Max}_{D_1} l(C/\theta) \int_{D_1} dF(\theta)}{\operatorname{Min}_{D_0} l(C/\theta) \int_{D_0} dF(\theta)} < \frac{\int_{D_1} dF(\theta)}{\int_{D_0} dF(\theta)}.$$

Si (4) n'a pas lieu, il est possible de trouver au moins une distribution *a priori* F(θ) pour laquelle (3) n'est pas vérifiée :

Exemple : θ a deux positions possibles θ_1 et θ_2 avec les probabilités α et (1 — α). (3) devient :

$$\frac{\alpha\, l(C/\theta_1)}{\alpha\, l(C/\theta_1) + (1-\alpha)\, l(C/\theta_2)} > \alpha.$$

ou

$$(1-\alpha)\,[\,l(C/\theta_1) - l(C/\theta_2)\,] > 0 \quad \text{qui entraîne (4)}.$$

Conclusion. — Quel que soit la distribution *a priori* P(X), c'est-à-dire indépendamment de toute notion de corrélation entre le nombre des défectueux x contenus dans un échantillon de taille n et celui des défectueux restant dans le lot, il est possible de définir des procédés de contrôle apportant une amélioration de la qualité dans le sens envisagé ici. En particulier, les procédés acceptant les lots ayant moins de a défectueux dans un échantillon de taille n où L(X) est une fonction décroissante de X, considérés par Mood [1] comme sujets à discussion suivant que σ_X^2 est supérieur, égal ou inférieur à $E(X)-(E^2(X)/N)$, apportent toujours une amélioration de la qualité.

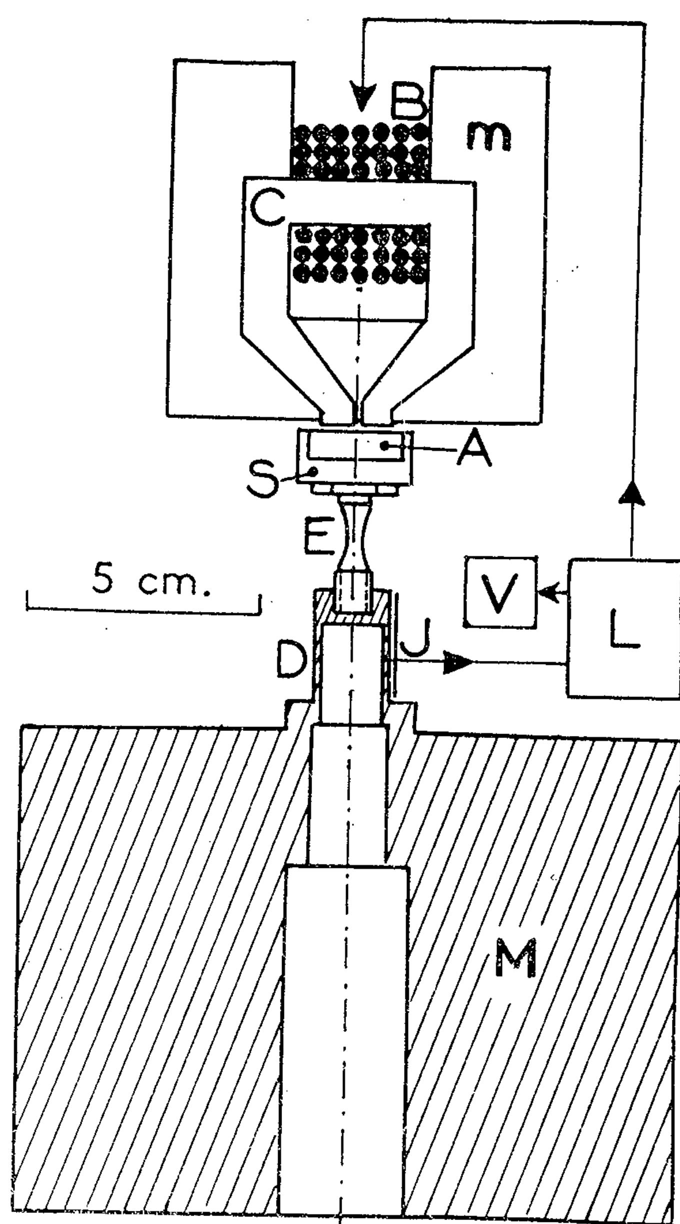
[1] *The Annals of Mathematical Statistics*, 14, n° 4, 1943, p. 415.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un dispositif de rupture des métaux par un effort alternatif sinusoïdal à haute fréquence.* Note (*) de MM. **Georges Vidal**, **François Girard** et **Pierre Lanusse**, présentée par M. Maurice Roy.

On sait que l'action d'un effort périodique sur un métal ou un alliage provoque, dans certaines conditions, un phénomène de fatigue qui entraîne une rupture distincte de celle manifestée sous l'action d'un effort constamment croissant [1]. Les appareils, qui sont actuellement réalisés pour exercer sur une éprouvette de révolution un effort axial périodique, fonctionnent à des fréquences relativement basses, de l'ordre de 30 à 300 Hz [2]. Afin d'étudier le comportement des métaux à des fréquences plus élevées, nous avons réalisé un nouveau dispositif qui fonctionne à une fréquence comprise, selon les cas, entre 5 000 et 8 000 Hz.

Une masse de révolution M de 12 kg comporte, à sa partie supérieure, un dynamomètre D qui est constitué par un manchon tubulaire sur lequel sont collées en J, parallèlement à l'axe, plusieurs nappes d'extensomètres à fil résistant [3]. Les deux extrémités filetées de l'éprouvette E sont respectivement vissées dans la partie supérieure du dynamomètre D et dans un support S solidaire d'une masse attractive magnétique A.

Cette masse A est constituée par un empilement serré de tôles isolées de 5/100e de millimètre qui sont en alliage magnétique classique à 50 % de Fe et 50 % de Ni. L'ensemble constitué par la masse immobile M, les éléments élastiques D et E ainsi que par les masses mobiles A et S présente, dans le sens axial, une certaine fréquence propre fondamentale N.



La partie supérieure du dispositif comprend un circuit magnétique C constitué comme la masse attractive A et fortement serré entre deux masses *m* de 1,4 kg en acier amagnétique. Ce circuit magnétique C se ferme sur la masse attractive A par un entrefer de 0,1 mm de longueur et de 210 mm² de section; dans cet entrefer l'induction magnétique efficace est, au maximum, d'environ 5 000 Gs.

Tout effort axial périodique sur le dynamomètre D provoque dans les extensomètres J une f. é. m. alternative *u* qui est convenablement amplifiée et déphasée en une f. é. m. alternative U par l'ensemble électronique L. Autour du circuit magnétique C, un bobinage B comprend deux enroulements distincts qui sont respectivement soumis à la f. é. m. alternative U et à une f. é. m. continue de prémagnétisation. Ainsi, la f. é. m. alternative *u* provoque une force attractive de même fréquence sur la masse mobile A.

Puisque, par un tel montage, la partie inférieure du dispositif est toujours excitée à sa fréquence propre fondamentale N, on obtient un phénomène de résonance qui provoque un accroissement considérable de l'effort. En outre, la f. é. m. alternative dans les extensomètres J sert à la mesure en V de l'effort produit ainsi qu'au maintien de cet effort à une valeur constante, réglable et indépendante des variations d'énergie dissipée dans l'éprouvette.

Au moyen de ce dispositif très simple, nous avons pu développer des efforts axiaux alternatifs atteignant $\pm$ 230 kg. Ainsi, nous avons pu rompre des éprouvettes d'acier de 4 mm² de section à la fréquence de 6 000 Hz et des éprouvettes de duralumin de 10 mm² de section à la fréquence de 5 380 Hz. Les cassures présentent le même faciès caractéristique que celui usuellement observé à basse fréquence. En outre, malgré les valeurs relativement élevées des fréquences d'essai, les éprouvettes ne présentent pas, même lors de leur rupture, d'échauffement notable par effet d'amortissement interne.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) CAZAUD, *La Fatigue des Métaux*, Paris, 1943.

(2) TENOT, *Mesures*, 1954, p. 544.

(3) ZELBSTEIN, *Technique et utilisation des jauges de contraintes*, Paris, 1956.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Sur la solution du problème concernant un massif semi indéfini supportant une charge répartie sur une droite du plan limite*. Note (*) de M. **Albert Kammerer**, présentée par M. Henri Beghin.

La solution classique de Boussinesq et Flamant conduit, en particulier pour les déplacements, à des conclusions en désaccord avec l'expérience.

Le but de cette Note est de montrer que l'on obtient une solution plus générale en ajoutant, à la précédente, une infinité de termes, dépendant chacun d'une constante arbitraire. On peut alors satisfaire à toutes les conditions aux limites.

1. Boussinesq et Flamant ont établi la solution simple classique donnant la valeur des contraintes produites dans un massif élastique, limité par un plan x^2Ox^3, sur lequel agissent uniquement des forces normales à ce plan, réparties le long de Ox^3 et de valeur finie P par unité de longueur; ces forces P sont équilibrées par des forces réparties sur la surface limitant le massif à grande distance; on peut admettre, par exemple, que cette surface est un demi-cylindre de révolution d'axe Ox^3 et de rayon suffisamment grand pour qu'on puisse le considérer comme infini.

Le problème étant à deux dimensions, nous considérons un point *m* du

plan $x^1 O x^2$ ($O x^1$ est perpendiculaire à $x^2 O x^3$ et dirigé vers l'intérieur du massif); dans ce plan, les contraintes γ^{ij}, que nous affecterons de l'indice -1, ont, dans la solution rappelée ci-dessus, les valeurs suivantes :

(1) Contrainte normale suivant Om : $\gamma^{11}_{-1} = -\frac{2P}{\pi}\frac{\cos\varphi}{r}$;
» » perpendiculaire à Om : $\gamma^{22}_{-1} = 0$;
Cisaillement : $\gamma^{12}_{-1} = 0$.

φ est l'angle que fait Om avec Ox; la force P est positive dans le sens Ox^1 (compression); γ^{11}_{-1} est donc une contrainte de compression et est par suite négative, lorsque P est positive.

γ^{11}_{-1} devient infini à l'origine, mais s'annule lorsque r augmente indéfiniment.

Sur le plan limite ($\varphi = \pi/2$) les contraintes sont nulles, sauf sur Ox^3, puisque γ^{22}_{-1} et γ^{12}_{-1} sont nulles quel que soit φ; d'autre part, la résultante des contraintes appliquées aux éléments d'un cylindre de révolution de rayon r et d'axe Ox^3, est dirigée suivant Ox^1 et est égale à :

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \gamma^{11}_{-1} \cos\varphi\, r\, d\varphi = -P,$$

par unité d'épaisseur suivant Ox^3; elles équilibrent donc P quel que soit r.

2. On a déjà signalé (¹) les anomalies de cette solution, dans laquelle les composantes du déplacement de m, u^1 sur Ox^1, u^2 sur Ox^2, contiennent une seule constante arbitraire, que l'on peut choisir de manière à fixer un point de Ox^1 par exemple :

a. u^1 devient infini, non seulement en O, mais aussi lorsque r augmente indéfiniment, ce qui est physiquement impossible;

b. A partir de cette solution, on peut déterminer le rapprochement des axes parallèles de deux cylindres de révolution se touchant suivant une petite surface limitée par deux génératrices (problème de Herz); ce rapprochement calculé est infini, ce qui est manifestement inexact.

3. Nous ajouterons deux remarques :

a. la solution (1) conduit à une valeur nulle pour γ^{11}_{-1} lorsque $\varphi = \pi/2$, c'est-à-dire le long de l'axe Ox^2; or, l'expérience (photoélasticimétrie) montre qu'il existe, le long de Ox^2, une contrainte de traction, lorsque P est positive (compression);

b. Dans une Note antérieure (²), nous avons signalé la divergence des résultats obtenus, par une méthode directe et par une méthode déduite des formules de Herz, dans le calcul des déformations réversibles d'un massif pulvérulent constitué par des sphères, soumis à l'action de trois compressions orthogonales.

4. En réalité, la solution classique (1) ne renfermant qu'une constance arbitraire, ne permet pas d'écrire, pour les déplacements, les conditions aux limites que comportent les problèmes réels; elle semble donc inexacte, ou, tout au moins, incomplète.

Considérons les fonctions suivantes, où n est un nombre entier positif ou négatif et A_{2n} un coefficient numérique quelconque ([3]) :

$$(2)\qquad \begin{cases} \gamma^{11}_{2n} = -A_{2n}[(n-1)\cos 2n\varphi + (n+1)\cos 2(n+1)\varphi](r)^{2n}, \\ \gamma^{12}_{2n} = A_{2n}[\quad n \quad \sin 2n\varphi + (n+1)\sin 2(n+1)\varphi](r)^{2n}, \\ \gamma^{22}_{2n} = A_{2n}[(n+1)\cos 2n\varphi + (n+1)\cos 2(n+1)\varphi](r)^{2n}. \end{cases}$$

Elles satisfont aux équations d'équilibre des contraintes et à l'équation de compatibilité; γ^{12}_{2n} et γ^{22}_{2n} s'annulent pour $\varphi = \pi/2$, c'est-à-dire sur le plan limite; enfin, la résultante, suivante Ox^1, des forces élastiques appliquées à un cylindre de révolution d'axe Ox^3 et de rayon r quelconque, est nulle :

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} (\gamma^{11}_{2n}\cos\varphi - \gamma^{12}_{2n}\sin\varphi)\, r\, d\varphi = 0.$$

Il en est de même, pour la résultante suivant Ox^2, par suite de la symétrie.

On peut former un autre groupe de fonctions γ^{ij}_{2m+1} dépendant chacune d'une constante arbitraire A_{2m+1} et qui possèdent les mêmes propriétés que (2); m est un nombre entier positif ou négatif différent de -1.

Par suite, les fonctions

$$(3)\qquad \begin{cases} \gamma^{11} = \gamma^{11}_{-1} + \displaystyle\sum_{-\infty}^{+\infty}\gamma^{11}_{2n} + \sum_{-\infty}^{+\infty}\gamma^{11}_{2m+1} \\ \gamma^{12} = \phantom{\gamma^{11}_{-1} +} \displaystyle\sum_{-\infty}^{+\infty}\gamma^{12}_{2n} + \sum_{-\infty}^{+\infty}\gamma^{11}_{2m+1} \qquad (m \neq -1) \\ \gamma^{22} = \phantom{\gamma^{11}_{-1} +} \displaystyle\sum_{-\infty}^{+\infty}\gamma^{22}_{2n} + \sum_{-\infty}^{+\infty}\gamma^{22}_{2m+1} \end{cases}$$

satisfont aux équations d'équilibre des contraintes, à l'équation de compatibilité et aux conditions aux limites pour les contraintes; elles dépendent d'une infinité de constantes arbitraires A_{2n}, A_{2m+1} et forment donc la solution du problème de la charge concentrée; elles peuvent être ordonnées suivant les puissances de r, ou être mises sous la forme d'une série de Fourier, de période $-\pi$ à $+\pi$.

On peut disposer des A_{2n} et A_{2m+1}, pour satisfaire à des conditions aux limites concernant les déplacements, dont les composantes se déduisent sans difficulté de (3).

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) S. Timoshenko, *Théorie de l'Élasticité*, 1936, p. 93-94; J. Courbon, *Ann. Ponts et Chaussées*, juillet-août 1954.

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1735.

(3) Une puissance est notée $(r)^{2n}$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Solutions trivalentes des équations réglant l'écoulement plan d'un fluide compressible.* Note (*) de M. **François Gras**, présentée par M. Joseph Pérès.

E désigne l'équation $\varphi_{\sigma\sigma}+k(\sigma)\varphi_{\theta\theta}=0$. Utilisant une représentation intégrale de l'exponentielle $\exp -k\sqrt{n^2+a^2}$ on parvient à mettre sous la forme $\int_C e^{in[U_\varphi+\theta]}d\varphi$ les solutions à variables séparées de E. Ceci permet de construire des solutions trivalentes.

Considérant les dérivées partielles $p=\varphi_\sigma$, $q=\varphi_\theta$ comme des fonctions de σ et de φ et prenant une nouvelle fonction inconnue $U(\sigma,\varphi)$ définie par $qU_{\sigma\varphi}-p=0$ les deux conditions $p_\theta=q_\sigma$ et $p_\sigma+k(\sigma)p_\theta=0$ conduisent à l'équation

$$U_{\sigma^2}U_{\varphi^2}-(U_{\sigma\varphi})^2=k(\sigma),$$

la fonction $\varphi(\sigma,\theta)$ étant définie par $U_\varphi+\theta=0$. De la solution $\varphi(\sigma,\theta)$, on déduit la solution $\int_a^b f(\theta_0)\varphi_{\theta_0}(\sigma,\theta-\theta_0)\,d\theta_0$ que l'égalité $\theta_0=U_\varphi+\theta$, définissant la solution $\varphi(\sigma,\theta-\theta_0)$, transforme en $\int_C f[U_\varphi+\theta]\,d\varphi$, C étant un contour du plan φ. Réciproquement, si l'on a pu représenter la solution $\varphi_n(\sigma)e^{in\theta}$ sous la forme $\int_C e^{in[U_\varphi+\theta]}d\varphi$, alors la fonction $\varphi(\sigma,\theta)$ définie par $U_\varphi+\theta=0$ est une solution de E.

Pour l'équation rigoureuse de la mécanique des fluides, on écrit

$$\varphi_n(\sigma)=x^{\frac{n}{2}}\psi_n(x),\qquad \text{avec}\quad \sigma=\int_x^{\frac{1}{1+2\beta}}\frac{(1-x)^\beta}{2x}\,dx$$

et $\psi_n(x)$ solution de

$$x(1-x)\psi_{n,xx}+[\gamma-(\alpha_n+\beta_n+1)x]\psi_{n,x}-\alpha_n\beta_n\psi_n=0$$

où l'on a posé

$$\gamma=n+1,\qquad \alpha_n=\frac{n-\beta}{2}+\frac{\sqrt{1+2\beta}}{2}\sqrt{n^2+a^2},$$

$$\beta_n=\frac{n-\beta}{2}-\frac{\sqrt{1+2\beta}}{2}\sqrt{n^2+a^2},\qquad a^2=\frac{\beta^2}{1+2\beta}\cdot$$

La solution de cette équation hypergéométrique, est représentée, sous sa forme eulérienne, par une intégrale prise le long d'un lacet $\mathcal{L}_{01}$ dont l'origine et l'extrémité sont au point $u = 1$ et qui entoure $u = 0$, d'où l'on déduit

$$\varphi_n(\sigma) = \int_{\mathcal{L}_{01}} e^{-hn-k\sqrt{n^2+a^2}} g(u, x)\, du,$$

$$h = -\frac{1}{2}\operatorname{Log}\left[\frac{xu(1-u)}{1-ux}\right], \qquad k = -\frac{\sqrt{1+2\beta}}{2}\operatorname{Log}\left[\frac{1-u}{u(1-ux)}\right];$$

$$g = u^{-\left(\frac{\beta}{2}+1\right)}(1-u)^{\frac{\beta}{2}}(1-ux)^{\frac{\beta}{2}}.$$

La quantité

$$I_k = \int_k^\infty \left(\frac{t-k}{t+k}\right)^{\frac{\nu}{2}} J_\nu\left(\sqrt{t^2-k^2}\right) e^{-nt}\, dt$$

où $J_\nu(z)$ est la fonction de Bessel d'ordre $\nu(\nu+1>0$, $z=\sqrt{t^2-k^2})$ est définie pour toutes valeurs de k réelles ou complexes. Utilisant la relation qui définit J_ν, on effectue deux dérivations sur k, et des intégrations par parties permettent de conclure à l'égalité

$$\frac{\partial^2 I_k}{\partial k^2} = (n^2+1) I_k.$$

Compte tenu de la condition $I_k = 0$ pour $k = \infty$ et de la formule

$$\int_0^\infty J_\nu(t)\, e^{-nt}\, dt = \frac{1}{\sqrt{n^2+1}\left[n+\sqrt{n^2+1}\right]^\nu}$$

il vient, par une simple transformation,

$$\int_k^\infty \left(\frac{t-k}{t+k}\right)^{\frac{\nu}{2}} J_\nu\left[a\sqrt{t^2-k^2}\right] e^{-nt}\, dt = \frac{a^\nu}{\sqrt{n^2+a^2}\left[n+\sqrt{n^2+a^2}\right]^\nu} e^{-k\sqrt{n^2+a^2}}.$$

La fonction $\left[a^\nu/\sqrt{n^2+a^2}\left(n+\sqrt{n^2+a^2}\right)^\nu\right]\left[\varphi_n(\sigma)\right]$ s'écrira de la sorte

$$\int_{\mathcal{L}_{10}} g(u, x)\, du \int_{h+k}^\infty \left(\frac{t-h-k}{t-h+k}\right)^{\frac{\nu}{2}} J_\nu\left[a\sqrt{(t-h)^2-k^2}\right] e^{-nt}\, dt.$$

Si Γ désigne l'arc de courbe transformé dans le plan t du lacet L_{01}, l'intégrale intérieure sera calculée en suivant à partir du point $h+k$ le chemin Γ jusqu'à son extrémité et en décrivant, à partir de là, un chemin C allant jusqu'au point $t = \infty$.

En intervertissant l'ordre des intégrales, on écrit ceci $\int_{\Gamma+C} e^{-nt} G(x, t)\, dt$, $G(x, t)$ étant ainsi définie

1° t situé sur Γ :

$$G(x, t) = \int_{\widehat{AM}} \left(\frac{t-h-k}{t-h+k}\right)^{\frac{\nu}{2}} J_\nu\left(a\sqrt{(t-h)^2-k^2}\right) g(u, x)\, du.$$

A désigne le point $u = 1$, M le point de L_{01}, correspondant au point t de Γ;

2° t situé sur C;

$$G(x, t) = \int_{L_{01}} \left(\frac{t-h-k}{t-h+k}\right)^{\frac{\nu}{2}} J_\nu\left(a\sqrt{(t-h)^2 - k^2}\right) g(u, x)\, du.$$

De ceci on conclut

$$\varphi_n(\sigma)\, e^{in\theta} = \int_{\Gamma + C} e^{-n(t-i\theta)} G(x, t)\, dt \qquad \text{et} \qquad G(x, t)$$

étant nulle aux extrémités de $\Gamma + C$, une intégration par parties fournit

$$n\varphi_n(\sigma)\, e^{in\theta} = \int_{\Omega} e^{-n(t-i\theta)}\, dG.$$

La fonction G définie par l'équation $t(G) = i\theta$ est une solution de E.

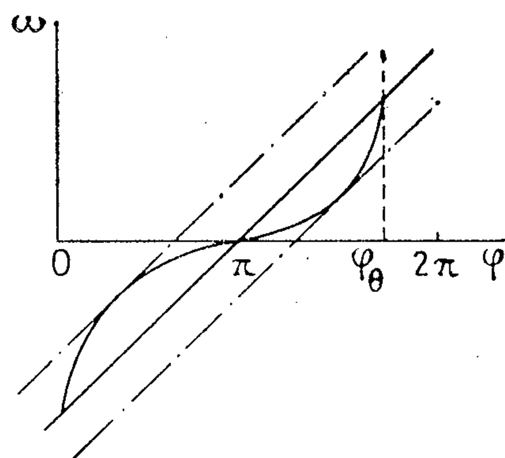
La représentation du lacet L_{01} dans le plan t se fait par la formule

$$t = -\frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\left[x u^{1-\sqrt{1+2\beta}}\left(\frac{1-u}{1-ux}\right)^{1+\sqrt{1+2\beta}}\right].$$

Pour définir la solution G pour des valeurs réelles de θ, il faut s'imposer t imaginaire pur, soit

$$\text{module}\left| x^{-\sqrt{1+2\beta}} u^{1-\sqrt{1+2\beta}} \left(\frac{1-u}{\frac{1}{x} - u}\right)^{1+\sqrt{1+2\beta}} \right| = 1.$$

Ceci est vérifié sur le cercle $|u| = 1/\sqrt{x}$. M étant un point du plan u correspondant à une valeur donnée réelle de θ, situé en conséquence sur le cercle et déterminé par un angle φ_0, on peut remplacer l'intégrale calculée le long de L_{01} depuis $u = 1$ jusqu'au point M, par celle calculée depuis $u = 1$ jusqu'à $u = 1\,\sqrt{x}$ pour u réel, puis le long de l'arc de cercle aboutissant en M.



Si ω désigne l'argument de $(1-u)/(1/x - u)$, la variation de ω quand le point u décrit le cercle est représentée par la courbe ci-contre. La pente de la tangente en $\varphi = \pi$ étant $(1-\sqrt{x})/(1+\sqrt{x})$, et la valeur de φ_0 étant donnée par l'intersection de cette courbe avec la droite

$$(1-\sqrt{1+2\beta})\,\varphi + (1+\sqrt{1+2\beta})\,\omega = -2\theta,$$

on voit que si

$$\frac{\sqrt{2\beta+1}-1}{\sqrt{2\beta+1}+1} > \frac{1-\sqrt{x}}{1+\sqrt{x}}, \qquad \text{soit} \quad x > \frac{1}{1+2\beta},$$

ce qui correspond au demi-plan hyperbolique, on pourra avoir trois valeurs de φ_0. La solution de G sera ainsi une solution trivalente.

(*) Séance du 6 février 1956.

ASTROPHYSIQUE. — *L'écart à l'équilibre thermodynamique dans la chromosphère solaire (niveaux $n > 2$).* Note de Mme **Charlotte Pecker** et M. **Jean-Claude Pecker**, présentée par M. André Danjon.

1. L'étude du spectre éclair a permis de déterminer certaines caractéristiques (température électronique, pression électronique, structure géométrique) de la chromosphère. Thomas et ses collaborateurs [1] ont notamment montré que :

a. La chromosphère varie d'une éclipse à l'autre et d'un point du bord solaire à l'autre. Toute interprétation doit donc partir de *données homogènes*. Nous avons donc utilisé les mesures d'Evans et de ses collaborateurs, relatives aux spectres éclairs qu'ils ont obtenus lors de l'éclipse du 25 février 1952, à Khartoum [2].

b. L'utilisation des mesures relatives au *spectre continu* permet d'obtenir un «modèle moyen» de la chromosphère. Il faut noter cependant la structure hétérogène, — spicules — de la chromosphère, bien visible en dehors des éclipses pour des hauteurs au-dessus de la photosphère d'environ 4000 km ou plus. L'analyse du spectre éclair montre, à partir des mesures des raies de l'hélium [3], que cette structure spiculaire commence sans doute beaucoup plus bas; pour $h < 4000$ km, le modèle moyen reste néanmoins valable et représente convenablement les propriétés de la matière dans les spicules.

c. Les raies de Balmer fournissent une série de données supplémentaires, assez abondantes, le numéro de la dernière raie mesurable étant 31. Leur interprétation est difficile, car il faut tenir compte, non seulement de la structure de la chromosphère, mais encore de la *saturation* dans ces raies (self-absorption), et de *l'écart* à l'équilibre thermodynamique, représenté par des coefficients $b_n \neq 1$. Les b_n sont définis par la relation

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{b_n}{b_m}\left(\frac{N_n}{N_m}\right)_{\text{Boltzmann}}, \tag{1}$$

les N représentant le nombre d'atomes dans l'état n ou m, *par centimètre cube*.

Il n'est donc pas question d'utiliser les raies de Balmer pour déterminer la structure, mais bien pour préciser les écarts à l'équilibre thermodynamique au sein de la chromosphère.

Pour mener à bien cette étude, Thomas et ses collaborateurs ont fait l'hypothèse que l'élargissement des niveaux était dû à *l'effet Doppler pur*. En réalité, un calcul simple montre que s'il en est bien ainsi pour H_α, H_β et H_γ, pour $H_n (n > 9)$, c'est au contraire l'élargissement par effet Stark intermoléculaire qui domine; en effet, alors que la largeur Doppler est la même pour toutes les valeurs de n, la largeur Stark varie comme n^2.

Il faut donc tenir compte de l'élargissement Stark dans le calcul de la saturation. L'un d'entre nous a précisé cette théorie dans une Note précédente ([4]). Des calculs détaillés de la fonction de saturation la plus générale (Stark + Doppler + Amortissement), sont en cours. Des valeurs préliminaires de cette fonction nous ont permis de résoudre le problème comme suit, pour les trois hypothèses :

α. Toutes raies élargies Doppler;

β. toutes raies élargies Stark;

γ. raies élargies Doppler si $n < 9$, élargies Stark si $n \geq 9$.

2. L'équation de départ est la suivante : à une certaine hauteur h_0 au-dessus de la photosphère, pour les raies de Balmer d'indice n,

$$a_n e^{-\beta_n h_0} = N_n \Psi \{ x(N_2) \} \quad (2)$$

(la démonstration détaillée de cette formule sera donnée en détail dans une publication ultérieure). Le terme de gauche est fourni par l'expérience; x est une certaine fonctionnelle connue, de la fonction $N_2(h > h_0)$. La fonction Ψ représente la saturation dans la raie n le long de la ligne de visée.

S'il y avait équilibre thermodynamique, les équations (1), résolues pour les différentes valeurs de n, devraient donner la même valeur de N_2; mais il n'en est pas ainsi. Pour résoudre le système des équations (1), il faut tenir compte de l'écart à l'équilibre thermodynamique; dans ce but, nous avons procédé par itérations en prenant N_2 et les b_n/b_2 comme inconnues.

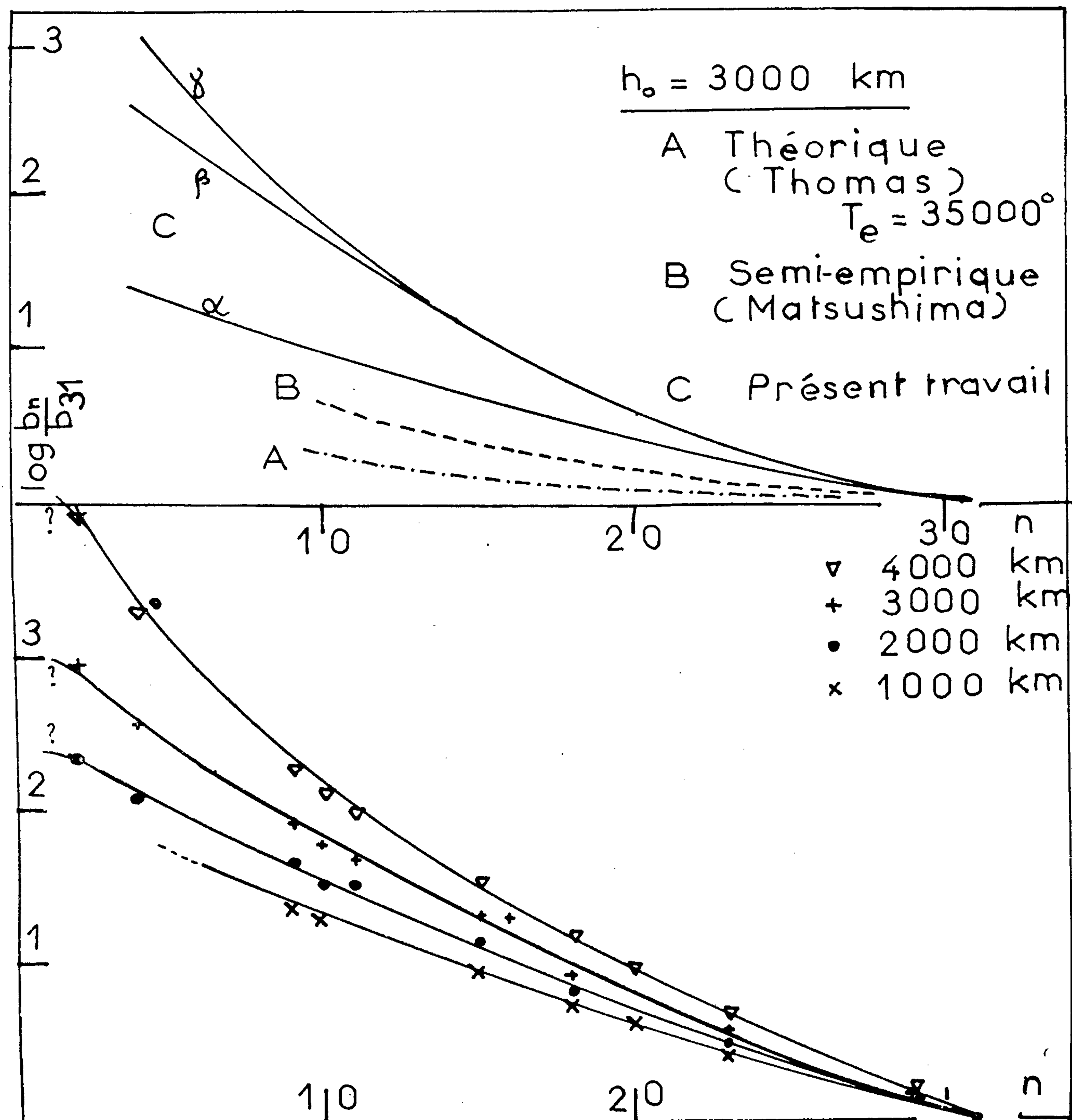
a. On suppose d'abord $b_4 = b_2$ et l'équation relative à H_β permet de déterminer N_2, qui, reporté dans les équations relatives aux autres raies, donne un jeu de valeurs des $b_n/B_2 = b_n/b_4$. La courbe log (b_n/b_4) en fonction de n est alors extrapolée jusqu'à une nouvelle valeur de b_4/b_2.

b. En utilisant cette valeur, on calcule à nouveau N_2 à partir de H_β, puis un nouveau jeu de valeurs des b_n/b_2. Puis on recommence l'itération. La convergence est extrêmement rapide, la seule incertitude venant de l'extrapolation, peut-être médiocre, des b_n/b_2, de $n > 4$ à $n = 2$.

La figure représente les résultats obtenus, pour $h_0 = 3\,000$ km, comparés à ceux, théoriques, de Thomas pour $T_e = 35\,000°$, et à ceux de Matsushima ([1]), dérivés partiellement des mêmes données que les nôtres et de l'hypothèse

Doppler, ainsi que les résultats obtenus pour différentes hauteurs, avec notre hypothèse γ.

3. Ces valeurs de b_n/B_2 sont calculée en supposant la chromosphère homogène. Si l'on schématise la chromosphère au contraire par un modèle « spiculaire » à deux colonnes [comme celui de Athay-Menzel ([3])] mais où, schéma-



tiquement, seule la colonne froide est responsable des raies de Balmer (spicules), les écarts à l'équilibre thermodynamique ne sont pas sensiblement modifiés. Si $\alpha < 1$ est la portion de volume occupée par les spicules, les log (b_n/b_2) sont diminués de — 0,36 Log α. En réalité, l'espace entre les spicules émet aussi une partie des raies de Balmer : ce fait, en donnant à la valeur ci-dessus la signification d'une estimation maximum de l'effet, confirme donc les valeurs des b_n/b_2 de la figure, au moins en ordre de grandeur.

Au contraire, nous verrons dans une prochaine Note, que l'existence d'une structure spiculaire ainsi définie conduit à l'augmentation des différents log N_n. La valeur maximum de cette augmentation est de l'ordre de — 1.6 Log α.

(1) *Astr. J., Suppl.* n° **12**, 1955, p. 479, 491, 505 et *Astr. J.* (sous presse).
(2) *Astr. J.*, 1954, **120**, p. 94.
(3) ATHAY et MENZEL, *Astr. J.* (sous presse).
(4) CH. PECKER. *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1860.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la détermination des fonctions d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ en interaction avec un champ magnétique d'intensité constante.* Note de M. **GÉRARD PETIAU**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination explicite de la solution du système des équations d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ (méson vectoriel) en interaction avec un champ magnétique constant.

Le corpuscule de spin $\hbar$ (méson vectoriel) est représenté par les dix fonctions d'ondes $(\vec{\mathcal{A}}, \mathcal{V})$ et $(\vec{\mathcal{E}}, \vec{\mathcal{H}})$ solutions des dix équations aux dérivées partielles

$$(1)\qquad \begin{cases} P_0\vec{\mathcal{A}} - \mathbf{P}\mathcal{V} - m_0 c\vec{\mathcal{E}} = 0, & m_0 c\vec{\mathcal{H}} = (\mathbf{P}\wedge\vec{\mathcal{A}}), \\ P_0\vec{\mathcal{E}} + (\mathbf{P}\wedge\vec{\mathcal{H}}) - m_0 c\vec{\mathcal{A}} = 0, & m_0 c\mathcal{V} = (\mathbf{P}\vec{\mathcal{E}}); \end{cases}$$

$$P_0 = p_0 + \varepsilon V, \qquad \mathbf{P} = \mathbf{p} + \varepsilon\mathbf{A}, \qquad \varepsilon = \frac{e}{c},$$

$$p_0 = -i\hbar\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p} = i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{x}},$$

$(\mathbf{A}, V)$ quadripotentiel électromagnétique du champ extérieur.

Dans le système (1) seules les six fonctions $(\vec{\mathcal{A}}, \vec{\mathcal{E}})$ sont directement évolutives. L'élimination des fonctions non évolutives $\mathcal{V}$ et $\vec{\mathcal{H}}$ donne le système équivalent à (1) :

$$(2)\qquad \begin{cases} m_0 c P_0\vec{\mathcal{A}} = \mathbf{P}(\mathbf{P}\vec{\mathcal{E}}) + m_0^2 c^2\vec{\mathcal{E}}, \\ m_0 c P_0\vec{\mathcal{E}} = (\mathbf{P}^2 + m_0^2 c^2)\vec{\mathcal{A}} - \mathbf{P}(\mathbf{P}\vec{\mathcal{A}}) - i\hbar\varepsilon(\mathbf{H}\wedge\vec{\mathcal{A}}), \end{cases}$$

Dans le cas où le corpuscule de spin $\hbar$ est soumis à l'action du champ magnétique constant $H_z = H$, $H_x = H_y = 0$ dérivant du potentiel vecteur $A_x = 0$, $A_y = Hx$, $A_z = 0$, on montre que l'on peut poser

$$\vec{\mathcal{A}} = \vec{\mathcal{A}}(x)\, e^{\frac{i}{\hbar}[Wt - \hbar\beta y]}, \qquad \vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}(x)\, e^{\frac{i}{\hbar}[Wt - \hbar\beta y]}$$

sans perte de généralité.

L'élimination de $\vec{\mathfrak{A}}$ entre les deux équations (2) donne pour $\vec{\mathcal{E}}$ l'équation

$$\left[\frac{W^2}{c^2} - \mathbf{P}^2 - m_0^2 c^2\right]\vec{\mathcal{E}} + i\hbar\varepsilon\left(\mathbf{H}\wedge\vec{\mathcal{E}}\right) - \frac{i\hbar\varepsilon}{m_0^2 c^2}(\mathbf{H}\wedge\mathbf{P})\left(\mathbf{P}\vec{\mathcal{E}}\right) = 0.$$

Séparant les équations correspondant aux différentes composantes de $\vec{\mathcal{E}}$, ce système s'écrit encore

$$(4)\quad \begin{cases} \left[\dfrac{W^2}{c^2} - \mathbf{P}^2 - m_0^2 c^2\right]\mathcal{E}_z(x) = 0, \qquad \dfrac{W}{c}\mathfrak{A}_z(x) = m_0 c\,\mathcal{E}_z(x), \\ \left[\dfrac{W^2}{c^2} - \mathbf{P}^2 - m_0^2 c^2\right]\mathcal{E}_x(x) - i\hbar\varepsilon H\mathcal{E}_y(x) + \dfrac{i\hbar\varepsilon}{m_0^2 c^2}HP_y\left(\mathbf{P}\vec{\mathcal{E}}\right) = 0, \\ \left[\dfrac{W^2}{c^2} - \mathbf{P}^2 - m_0^2 c^2\right]\mathcal{E}_y(x) + i\hbar\varepsilon H\mathcal{E}_x(x) - \dfrac{i\hbar\varepsilon}{m_0^2 c^2}P_x\left(\mathbf{P}\vec{\mathcal{E}}\right) = 0. \end{cases}$$

En introduisant les combinaisons

$$u_1 = \mathcal{E}_x + i\mathcal{E}_y, \qquad u_2 = \mathcal{E}_x - i\mathcal{E}_y; \qquad a_1 = \mathfrak{A}_x + i\mathfrak{A}_y, \qquad a_2 = \mathfrak{A}_x - i\mathfrak{A}_y,$$

les équations (2) et (4) relatives à $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$, $\mathfrak{A}_x$, $\mathfrak{A}_y$, s'écrivent encore

$$(5)\quad \begin{cases} \left[\dfrac{W^2}{c^2} - m_0^2 c^2 - \left(1 - \dfrac{\varepsilon\hbar H}{2m_0^2 c^2}\right)(\mathbf{P}^2 + \varepsilon\hbar H)\right]u_1 + \dfrac{\varepsilon\hbar H}{2m_0^2 c^2}(P_x + iP_y)^2 u_2 = 0, \\ \left[\dfrac{W^2}{c^2} - m_0^2 c^2 - \left(1 + \dfrac{\varepsilon\hbar H}{2m_0^2 c^2}\right)(\mathbf{P}^2 - \varepsilon\hbar H)\right]u_2 - \dfrac{\varepsilon\hbar H}{2m_0^2 c^2}(P_x - iP_y)^2 u_1 = 0, \end{cases}$$

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{W}{c}a_1 = m_0 c u_1 + \dfrac{1}{2m_0 c}\left[(\mathbf{P}^2 + \varepsilon\hbar H)u_1 + (P_x + iP_y)^2 u_2\right], \\ \dfrac{W}{c}a_2 = m_0 c u_2 + \dfrac{1}{2m_0 c}\left[(\mathbf{P}^2 - \varepsilon\hbar H)u_2 + (P_x - iP_y)^2 u_1\right]. \end{cases}$$

Posant

$$\frac{W}{\hbar c} = w, \qquad \frac{m_0 c}{\hbar} = \mu_0, \qquad \frac{\varepsilon H}{\hbar} = k, \qquad \frac{\varepsilon\hbar H}{2m_0^2 c^2} = \frac{k}{2\mu_0^2} = \sigma,$$
$$X = \sqrt{\frac{2}{k}}(\beta + kx),$$

nous obtenons le système d'équations

$$(7)\quad \begin{cases} \left[\dfrac{\partial^2}{\partial X^2} - \dfrac{X^2}{4} + \dfrac{w^2 - \mu_0^2}{2k}\right]\mathcal{E}_z(X) = 0, \\ \left[\dfrac{\partial^2}{\partial X^2} - \dfrac{X^2}{4} + \dfrac{w^2 - \mu_0^2}{2k(1-\sigma)} - \dfrac{1}{2}\right]u_1 - \dfrac{\sigma}{1-\sigma}\left[\dfrac{\partial}{\partial X} + \dfrac{X}{2}\right]^2 u_2 = 0, \\ \left[\dfrac{\partial^2}{\partial X^2} - \dfrac{X^2}{4} + \dfrac{w^2 - \mu_0^2}{2k(1+\sigma)} + \dfrac{1}{2}\right]u_2 + \dfrac{\sigma}{1+\sigma}\left[\dfrac{\partial}{\partial X} - \dfrac{X}{2}\right]^2 u_1 = 0. \end{cases}$$

Si nous désignons par $D_\nu(X)$ une solution générale de l'équation de Weber-Hermite $y'' + [\nu + (1/2) - (X^2/4)]y = 0$, le système (7) s'intègre sans difficulté.

Nous obtenons pour $\mathcal{E}_z(X)$, C_0 désignant une constante de normalisation

$$\mathcal{E}_z(X) = C_0 D_{\frac{w^2-\mu_0^2}{2k}-\frac{1}{2}}(X) = C_0 D_{\nu_0}(X)$$

et pour $u_1(X)$ et $u_2(X)$ deux systèmes de solutions que nous repérerons par les indices (I) et (II).

Posant

$$\nu_{(I)} = \frac{w^2-\mu_0^2}{2k} + \frac{1}{2} + \frac{w}{2\mu_0}, \qquad \nu_{(II)} = \frac{w^2-\mu_0^2}{2k} + \frac{1}{2} - \frac{w}{2\mu_0},$$

nous avons

$$u_1^{(I)} = C_{(I)} D_{\nu_{(I)}-2}(X), \qquad u_2^{(I)} = \frac{2kC_{(I)}}{(\mu_0+w)\left(\mu_0+w+\frac{k}{\mu_0}\right)} D_{\nu_{(I)}}(X),$$

$$u_1^{(II)} = C_{(II)} D_{\nu_{(II)}-2}(X), \qquad u_2^{(II)} = \frac{2kC_{(II)}}{(\mu_0-w)\left(\mu_0-w+\frac{k}{\mu_0}\right)} D_{\nu_{(II)}}(X),$$

$C_{(I)}$, $C_{(II)}$ désignant deux constantes arbitraires. Les équations (6) donnent alors

$$\alpha_1^{(I)}(X) = u_1^{(I)}(X), \qquad \alpha_2^{(I)}(X) = -u_2^{(I)}(X),$$
$$\alpha_1^{(II)}(X) = -u_1^{(II)}(X), \qquad \alpha_2^{(II)}(X) = u_2^{(II)}(X),$$
$$\alpha_z(X) = \frac{\mu_0}{w} C_0 D_{\frac{w^2-\mu_0^2}{2k}-\frac{1}{2}}(X).$$

A ces fonctions correspondent les amplitudes des fonctions non évolutives

$$\mathcal{V}^{(I)}(X) = \frac{-i\sqrt{2k}C_{(I)}}{\mu_0+w+\frac{k}{\mu_0}} D_{\nu_{(I)}-1}(X), \qquad \mathcal{V}^{(II)}(X) = \frac{-i\sqrt{2k}C_{(II)}}{\mu_0-w+\frac{k}{\mu_0}} D_{\nu_{(II)}-1}(X);$$

$$\mathcal{H}_x(X) = \frac{1}{w}\sqrt{\frac{k}{2}} C_0[\nu_0 D_{\nu_0-1}(X) + D_{\nu_0+1}(X)],$$

$$\mathcal{H}_y(X) = -\frac{i}{w}\sqrt{\frac{k}{2}} C_0[\nu_0 D_{\nu_0-1}(X) - D_{\nu_0+1}(X)],$$

$$\mathcal{H}_z^{(I)}(X) = -\frac{\sqrt{2k}C_{(I)}}{\mu_0+w+\frac{k}{\mu_0}} D_{\nu_{(I)}-1}(X), \qquad \mathcal{H}_z^{(II)}(X) = \frac{\sqrt{2k}C_{(II)}}{\mu_0-w+\frac{k}{\mu_0}} D_{\nu_{(II)}-1}(X).$$

La condition d'uniformité imposée aux fonctions d'ondes par les principes généraux de la mécanique ondulatoire conduit à restreindre les nombres ν_0, $\nu_{(I)}$, $\nu_{(II)}$ à des valeurs entières positives. Nous obtenons ainsi des conditions de quantification de l'énergie différentes selon les trois types d'ondes :

Pour l'onde en C_0 dont les composantes non nulles sont α_z, $\mathcal{E}_z$, $\mathcal{H}_x$, $\mathcal{H}_y$,

$$\frac{w^2-\mu_0^2}{2k} - \frac{1}{2} = n_0 \qquad (n_0 \text{ entier positif}),$$

soit

$$w^2 = \mu_0^2 + 2k\left(n_0 + \frac{1}{2}\right).$$

C'est la condition de quantification d'une onde de spin zéro dans un champ magnétique constant.

Pour les ondes en $C_{(I)}$ et $C_{(II)}$ dont les composantes non nulles sont $\mathcal{A}_x$, $\mathcal{A}_y$, $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$, $\mathcal{V}$ et $\mathcal{H}_z$,

$$\frac{w^2-\mu_0^2}{2k}+\frac{1}{2}+\frac{w}{2\mu_0}=n_{(I)}+2,$$

$$\frac{w^2-\mu_0^2}{2k}+\frac{1}{2}-\frac{w}{2\mu_0}=n_{(II)}+2,$$

$n_{(I)}$, $n_{(II)}$ désignant des nombres entiers positifs.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la production de froid à l'aide du rayonnement solaire.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foëx**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans la plus grande partie des zones arides règne, en général, un climat chaud et sec, accompagné d'un ensoleillement intense et régulier. Dans ces zones, le plus souvent privées d'énergie, la production de froid, à l'aide du rayonnement solaire, peut présenter un intérêt exceptionnel.

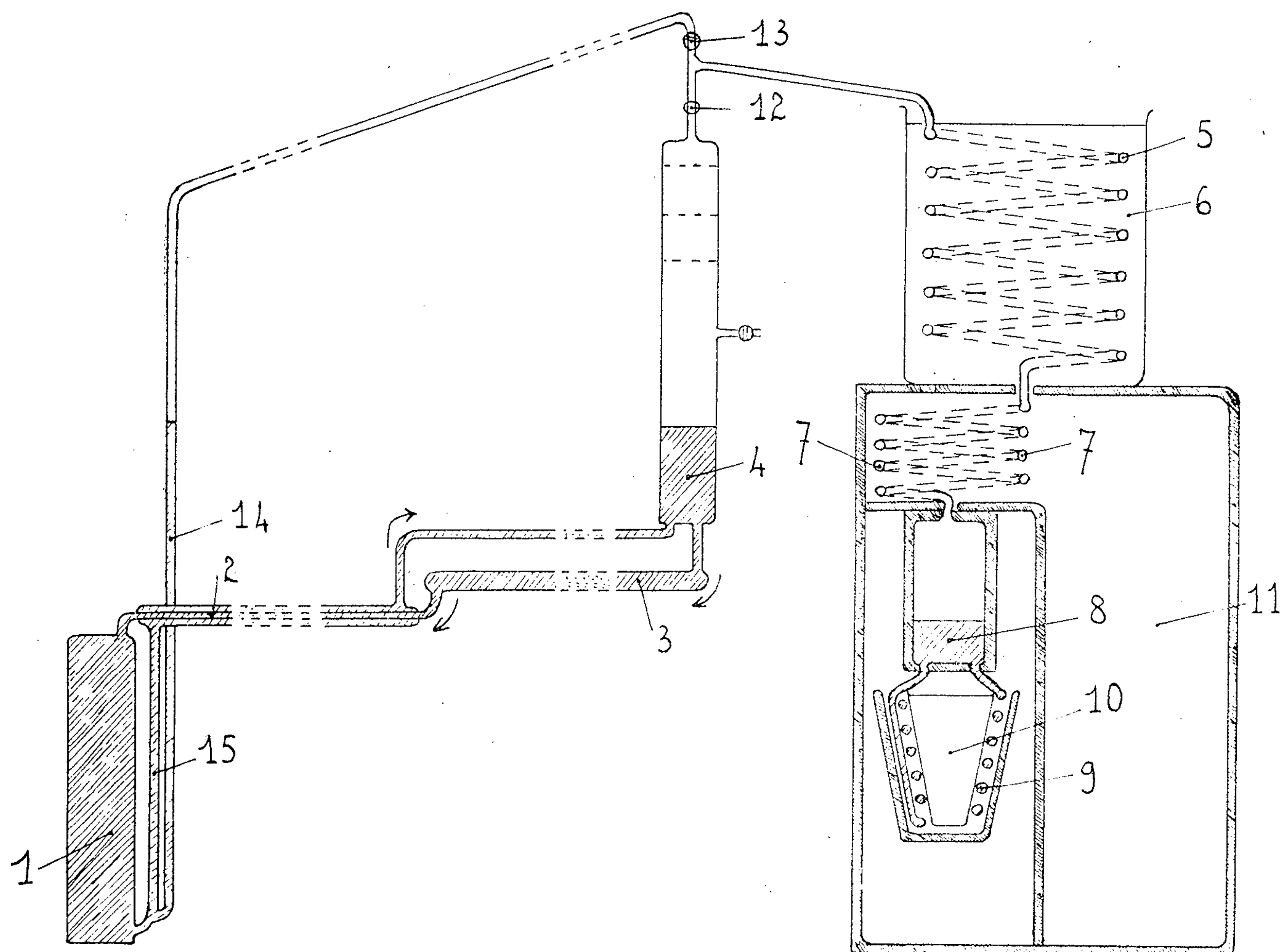
Diverses recherches et mises au point ont déjà été faites dans ce sens; en particulier, V. A. Baum, à Tachkent (Afganistan, U. R. S. S.), a construit un ensemble de réfrigérateurs solaires produisant 250 kg de glace par jour ([1]). La vapeur nécessaire au fonctionnement du réfrigérateur proprement dit est produite par une chaudière placée au foyer d'un grand paraboloïde orienté constamment vers le Soleil.

Nous nous sommes proposé, au Laboratoire de l'Énergie solaire de Montlouis (Pyrénées-Orientales), de réaliser un réfrigérateur fonctionnant à l'aide d'un cycle ammoniacal intermittent, la solution ammoniacale étant directement chauffée dans la zone de concentration du rayonnement solaire; un tel cycle s'adapte bien à l'utilisation des rayons du Soleil. La solution ammoniacale est chauffée pendant l'ensoleillement et donne du gaz ammoniac sous pression qui se liquéfie. Le froid (distillation et redissolution du gaz ammoniac) est produit après le coucher du Soleil et pendant la nuit. Les premiers essais, avec un appareil réfrigérateur classique couplé avec des miroirs cylindro-paraboliques recevant et concentrant le rayonnement solaire sur une ligne focale Est-Ouest, ont donné des rendements journaliers assez faibles, l'inertie de l'appareil étant importante. On obtient 30 à 35 kg de glace pour une réception d'énergie solaire incidente de 80 kWh environ (miroir cylindro-parabolique de 20 m², recevant 1 kW/m² et utilisé pendant 4 h).

La dépense d'énergie est donc environ de 2,5 kWh par kilogramme de glace.

Une amélioration importante a été obtenue par l'emploi d'un dispositif réfrigérateur à faible inertie thermique et à récupération de calories préconisé par l'un de nous ([2]).

Il comporte essentiellement (*fig.*) : 1° Une cuve réserve (1), complètement remplie de solution ammoniacale et qui doit rester froide. La partie supérieure de cette cuve contient, pendant les différentes phases du fonc-



tionnement, des solutions plus riches en ammoniaque que celle qui se trouve dans la partie inférieure. Cette superposition peut être stable, les solutions pauvres étant plus denses que les solutions riches; 2° Un échangeur de température (2); 3° Un tube de chauffage (3) sur lequel est concentrée l'énergie solaire; 4° Un bouilleur (4) contenant assez de liquide pour permettre la distillation de la quantité nécessaire de gaz ammoniac; 5° Un condenseur (5) refroidi par une réserve d'eau (6); 6° Une réserve d'ammoniaque liquide (8) surmontée d'un serpentin (7) et communiquant avec un autre serpentin (9) entourant un bac à glace (10); l'ensemble est contenu dans une chambre froide (11); 7° Des vannes ou des clapets (12) et (13).

Pendant le chauffage, la vanne (12) est ouverte et la vanne (13) fermée; la circulation de la solution ammoniacale est assurée par le dégagement de bulles de gaz ammoniac, au niveau du tube (3) et jusqu'au bouilleur (4). Le liquide chaud appauvri, venant de ce dernier, échange ses calories avec le liquide froid, aspiré à la partie supérieure de la réserve, puis rejoint le fond de cette même réserve. Le gaz ammoniac dégagé passe par le condenseur où il se liquéfie et rejoint, à travers le serpentin (7), la réserve (8) et le serpentin (9).

Pour la production de froid, après suppression ou disparition du chauffage solaire, la vanne (13) est ouverte et la vanne (12) fermée. L'aspiration du gaz ammoniac due au refroidissement du bouilleur (4) s'effectue par les tubes (14) et (15). Le mélange liquide-gaz dans le tube (15) assure la circulation générale des solutions ammoniacales dans le sens des flèches. Le refroidissement du bouilleur est, de ce fait, accéléré et la pression baisse, provoquant la distillation du gaz ammoniac. Cette distillation a lieu, au début, dans l'ensemble serpentin (9)-réservoir (8), mais, ce dernier étant calorifugé, sa température s'abaisse et la consommation de frigories a lieu ensuite uniquement au niveau du serpentin (9). La vitesse de distillation est fonction, d'une part, de la vitesse de refroidissement des solutions ammoniacales et, d'autre part, des apports thermiques sur le serpentin (9).

Les avantages de l'appareil précédent sont :

1° une faible inertie; une petite partie seulement de la solution ammoniacale étant chauffée et les calories fournies, en dehors de celles qui sont nécessaires pour distiller le gaz ammoniac, étant récupérées dans l'échangeur;

2° une efficacité de réfrigération identique, du début à la fin de l'absorption; le gaz dégagé rencontrant toujours les solutions les plus pauvres;

3° une différence peu élevée entre les températures d'absorption et de distillation; ce résultat est obtenu grâce aux bonnes conditions de l'absorption et à la présence d'une réserve froide, dont l'importance relative peut être choisie;

4° un fonctionnement avec réfrigération sans circulation d'eau, condition indispensable dans les pays arides.

Dans nos essais avec un prototype de petite puissance, la concentration du rayonnement solaire est réalisée avec un miroir cylindro-parabolique de 1,5 m², orienté Est-Ouest et donnant un temps de chauffage efficace de 4 h; un préchauffage de début de matinée, à une puissance réduite, en raison de l'inclinaison des rayons du Soleil, permet d'atteindre le régime de distillation en un peu plus de 1 h. Le condenseur et la réserve froide ne dépassant pas 25° C, la température du bouilleur peut rester au-dessous de 90° C, valeur bien plus basse que celles utilisées dans les cycles classiques. La production journalière de glace est d'environ 6 kg, soit sensible-

ment 4 kg/m² pour 4 h de chauffage. Si l'on ne tient pas compte du préchauffage, relativement faible, il apparaît que la production de 1 kg de glace consomme une énergie solaire incidente de 1 kWh environ.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) *Revue* « *Priroda* » (*La Nature*), janvier 1954, p. 45-53 et Communication au Congrès International sur l'Énergie solaire, Phœnix (Arizona), novembre 1955.

(2) Brevet C. N. R. S. (F. Trombe), déposé le 4 août 1955.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude des spectres d'absorption et de réflexion de quelques semi-conducteurs en lames très minces, dans le visible et le proche ultraviolet, à la température de l'azote liquide.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine** et **René Reiss**, présentée par M. Jean Cabannes.

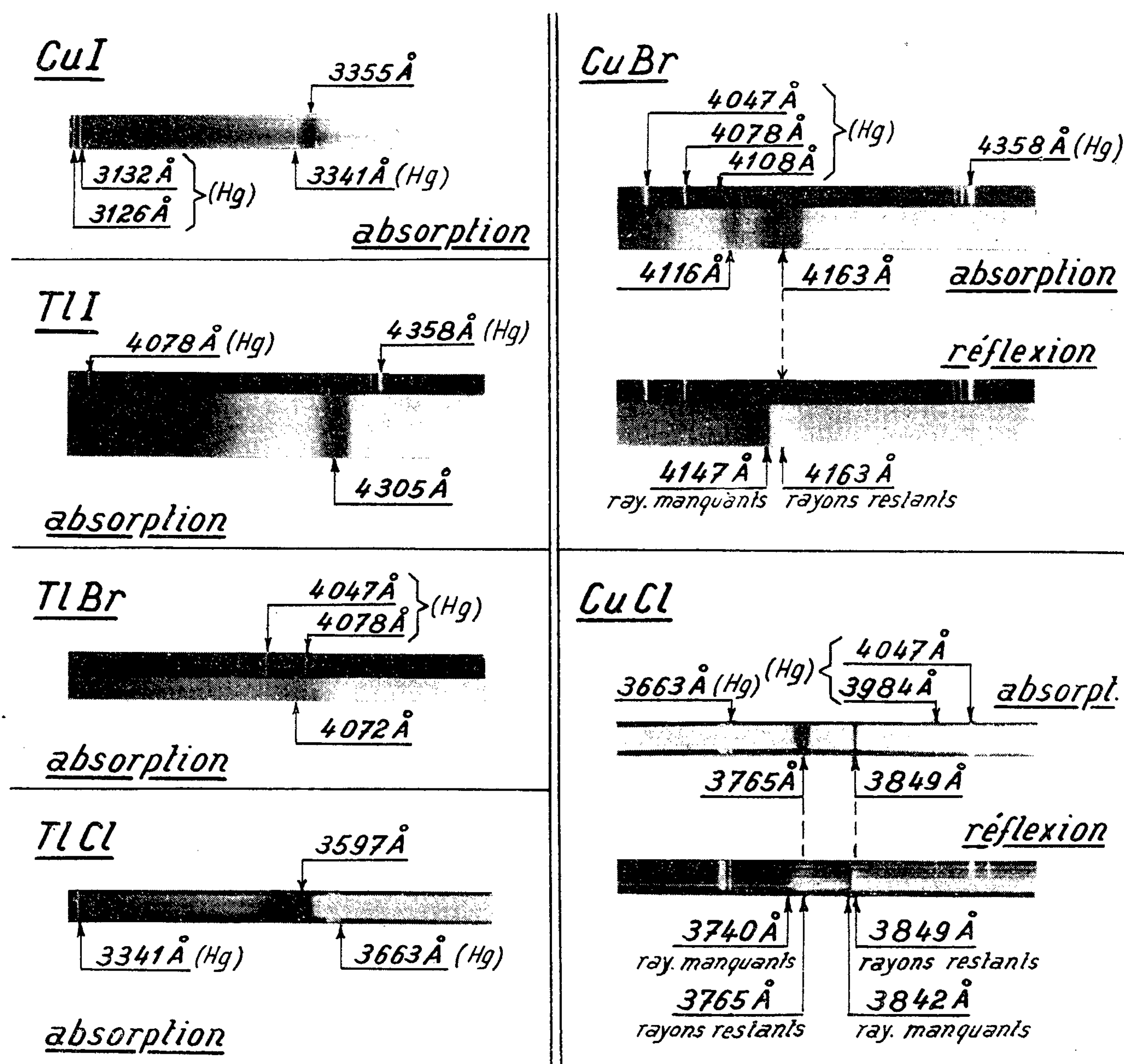
Des raies d'absorption, que nous attribuons à l'exciton, ont été observées dans le spectre visible et proche ultraviolet de sels de cuivre et de thallium, à la température de l'azote liquide. Les spectres de réflexion de CuBr et de CuCl présentent des « rayons restants » de même longueur d'onde que les raies d'absorption correspondantes, ainsi que des « rayons manquants » de plus courte longueur d'onde.

Des spectres de raies attribués à l'exciton ont été observés jusqu'à maintenant pour Cu_2O, HgI_2, PbI_2 (1), CdI_2 (2), CdS (3), CuI (4) et BaO (5). Nous nous sommes proposés d'étendre nos recherches à un plus grand nombre de corps afin d'examiner la généralité du phénomène et d'essayer d'en dégager les lois fondamentales. Nous donnons, dans cette Note, les premiers résultats obtenus pour un certain nombre de corps : CuI (spectre ultraviolet), CuBr, CuCl, TlI, TlBr, TlCl. La plupart des spectres d'absorption et de réflexion ont été étudiés sur des lames polycristallines très minces, et toutes à la température de l'azote en ébullition. Ces résultats sont donc préliminaires. Il est certain que l'étude à la température de l'hélium liquide et de lames de différentes épaisseurs est susceptible d'apporter de plus nombreux détails. Mais nous avons tenu à faire état, dès maintenant, des résultats positifs déjà acquis sur la nature excitonique du spectre de ces corps.

Les lames minces étudiées ont été obtenues par sublimation sous vide et condensation du jet de vapeur sur une lame de verre ou de quartz chauffée.

Le spectre excitonique de CuI a déjà été étudié dans le visible (4). Nous avons trouvé de nombreuses raies, que nous avons tenté de classer dans une série hydrogénoïde de doublets d'écartement constant. La lame de CuI étudiée, d'une épaisseur de l'ordre du dixième de micron présente, outre les phénomènes déja publiés (6), une raie d'absorption dans l'ultraviolet ($\lambda = 3\,355$ Å), d'une largeur d'environ 6 Å. Cette raie n'avait pas été observée par Fesefeldt et Gyulai en 1929 (7).

Les lames de CuBr et CuCl avaient une épaisseur également de l'ordre du dixième de micron. Ces corps, étant déliquescents, ont été plongés dans l'azote liquide et étudiés aussitôt après leur préparation. CuBr présente une raie très intense ($\lambda = 4163$ Å), d'une largeur de l'ordre d'une trentaine d'angströms, suivie d'une raie beaucoup moins intense ($\lambda = 4116$ Å), d'une largeur d'environ 6 Å.



Un spectre continu dont le bord est peu net apparaît entre 4047 et 4078 Å. A la raie intense correspond par réflexion un phénomène de rayons restants suivis de « rayons manquants » de plus courte longueur d'onde ($\lambda = 4147$ Å). Nous rappelons que nous nommons « rayons manquants » le défaut de lumière réfléchie dans un domaine spectral de quelques angströms de large, de plus courte longueur d'onde que les rayons restants. CuCl donne dans le proche ultraviolet une raie d'absorption fine ($\lambda = 3849$ Å, largeur 4 Å) suivie d'une raie large d'environ 32 Å ($\lambda = 3765$ Å). Pour ce corps, le spectre continu est

faible et nous n'avons pas fait d'observation quantitative sur son bord. On observe par réflexion des maxima de lumière réfléchie de même longueur d'onde que les raies d'absorption, suivis de rayons manquants de plus courte longueur d'onde ($\lambda = 3842$ et 3740 Å). Les raies d'absorption de CuBr et CuCl ne semblent pas avoir été observées jusqu'à présent. H. Fesefeldt et Z. Gyulai (7) avaient obtenu des maxima d'absorption à température ordinaire à 3 950 Å pour CuBr et 3 720 Å pour CuCl. Les phénomènes observés par réflexion sont qualitativement indépendants de l'angle d'incidence de la lumière et de l'épaisseur des lames utilisées. Ils peuvent s'expliquer par la théorie de la dispersion anormale et sont analogues au spectre visible réfléchi de CuI pour lequel une courbe théorique a été tracée (6).

Les halogénures de thallium monovalent présentent chacun une raie d'absorption d'une largeur de 20 à 30 Å. Pour TlI une raie a été observée ($\lambda = 4305$ Å) avec un échantillon d'une épaisseur de l'ordre du micron. Elle n'est plus visible avec des lames plus minces. Elle correspond à un léger accident de la courbe d'absorption publiée par H. Fesefeldt en 1930 (8). Les lames de TlBr et de TlCl avaient environ 0,1 μ d'épaisseur. La raie d'absorption de TlBr se situe à 4 072 Å et celle de TlCl à 3 597 Å. Elles n'avaient pas été observées par Fesefeldt. Un spectre continu de plus courte longueur d'onde est observé à environ une centaine d'angströms des raies pour les trois corps. Nous n'avons pas observé de « rayons manquants » par réflexion avec ces trois corps, les maxima et minima de lumière réfléchie au voisinage de la raie étant très peu accentués. Nous nous proposons d'étendre cette étude aux très basses températures et à des lames de diverses épaisseurs. Mais il paraît certain dès maintenant que les expériences encore incomplètes décrites donnent déjà des indications incontestables en faveur d'une structure excitonique des spectres des corps étudiés. Ainsi, le nombre de corps présentant un spectre excitonique est porté à 12. Il sera porté à 13, des indications en faveur des spectres excitoniques ayant été obtenues pour AgI par G. Perny, à publier prochainement.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) Pour la bibliographie, *voir* par exemple S. NIKITINE, *Helv. Phys. Acta*, **28**, 1955, p. 308.

(2) E. F. GROSS et A. A. KAPLIANSKY, *J. Techn. Phys.*, **25**, 1955, p. 2061. *Voir* aussi S. NIKITINE et M. SIESKIND à paraître prochainement.

(3) E. F. GROSS et M. A. JACOBSON, *Doklady*, **102**, 1955, p. 485.

(4) S. NIKITINE, Mme L. COUTURE, G. PERNY et R. REISS, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 629.

(5) R. J. ZOLLWEG, *Phys. Rev.*, **97**, 1955, p. 288.

(6) S. NIKITINE et R. REISS, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 239.

(7) *Nachr. Ges. Wiss. Götingen*, 1929, p. 226.

(8) *Z. Physik.*, **64**, 1930, p. 741.

ÉLECTRONIQUE. — *Rôle de la saturation dans la limitation des magnitudes atteintes par photographie classique et à l'aide du télescope électronique.* Note de M. **Pierre Vernier**, présentée par M. André Danjon.

On montre, après avoir précisé le sens de « magnitude limite atteinte », que le télescope électronique permet d'éliminer complètement l'influence de la saturation des plaques photographiques classiques.

Avec le télescope de 5 m du Mont Palomar, en utilisant des plaques photographiques Kodak 103 *ao*, la magnitude maximum atteinte est limitée à 24, par la saturation de la plaque photographique pour des poses de 30 m, due au fond du ciel ([1]). Nous avons calculé comment le télescope électronique, en permettant d'augmenter simultanément la finesse du grain et le rapport du nombre de grains produits au nombre de photons reçus, permet de reculer la magnitude limite ([2]).

Soit s la surface de plaque sur laquelle se répartit le flux lumineux ou électronique provenant d'une étoile. s dépend du télescope optique, du convertisseur électronique d'images éventuellement utilisé, des défauts de guidage, de la turbulence atmosphérique et instrumentale, donc aussi du jour et du lieu d'observation.

Soit m_0 la magnitude de l'étoile qui envoie un flux égal au flux envoyé par le fond du ciel sur la surface s.

Soit ν, l'espérance mathématique du nombre de particules (photons dans le cas du télescope ordinaire, électrons si l'on utilise un télescope électronique) reçues par une surface s. En l'absence d'étoile dans toute la surface s, ν prend une valeur ν_0 finie non nulle (fond du ciel). Si s contient l'image d'une étoile de magnitude m, ν prend la valeur $\nu(m)$. Remarquons que $\nu(\infty) = \nu_0$.

Soit s_0 la surface moyenne d'un grain d'argent et $C = s/s_0$.

Sens de la magnitude limite atteinte. — Soit m_l cette magnitude. Le rôle de la plaque photographique (à photons dans le cas ordinaire, à électrons dans le cas du télescope électronique) est de fournir une estimation n de ν pour chaque surface s. Celle-ci est entachée d'une erreur dont la moyenne quadratique σ ne dépend pratiquement pas de ν, si n n'est pas beaucoup plus grand que ν_0.

On convient souvent qu'il y a une étoile si $n > \nu_0 + 5\sigma$, c'est-à-dire que pour une région du ciel où s a une chance sur 1 000 *a priori* de contenir une étoile, on accepte environ une étoile fantôme pour 10 000 (erreurs de première espèce).

Ce critérium est suffisant mais non excessif.

Convenons en outre que m_l est tel qu'on manque une étoile sur 2 de magnitude m_l :

$$\nu(m_l) = \nu_0 + 5\sigma.$$

On manque moins de deux étoiles pour 1000 de magnitude m_l—0,5 (erreurs de deuxième espèce).

Calcul de σ. — Nous avons calculé σ dans le cas du télescope électronique, en supposant que les seules causes d'erreurs sont :

1° La valeur finie de ν_0.

2° La dispersion du nombre de grains d'argent produits par un électron isolé, définie par les moyennes arithmétique $\bar{\alpha}$ et quadratique $\sqrt{\overline{\alpha^2}}$ de ce nombre.

3° La superposition de plusieurs impacts d'électrons sur un même grain de bromure. On suppose un impact toujours suffisant pour rendre un grain développable et le voile de la plaque uniquement dû au fond du ciel.

Nous avons trouvé pour un schéma simplifié de plaque que la densité quand elle est loin de son maximum (quelques unités) vaut $\nu\bar{\alpha}/C$ et

$$\frac{\sigma}{\nu} = \sqrt{\frac{C\left(e^{\frac{\nu\bar{\alpha}}{C}} - 1\right) + \nu(\overline{\alpha^2} - \bar{\alpha})}{\nu^2 (\bar{\alpha})^2}}.$$

Pour $\overline{\alpha^2} = (\bar{\alpha})^2 = 1$ on trouve σ/ν minimum pour $\nu\bar{\alpha}/C = 1,6$. Dans les cas pratiques σ/ν est minimum pour $1,6 < (\nu\bar{\alpha}/C) < 3$ ou 4.

Application numérique. — Nous avons calculé le minimum de σ/ν pour un convertisseur électronique de grandissement 1, dont la cathode a un rendement 0,1, placé au premier foyer du grand télescope du mont Palomar, par une nuit de visibilité moyenne ($s = 0,01$ mm², $m_0 = 22$) (¹). Les résultats approchés sont résumés dans le tableau final.

Nature de la plaque	Ilford G5.		Ilford C2	Kodak MR
Diamètre des grains (²)	0,27 μ.		0,17 μ.	< 0,05 μ.
Nombre de grains produit par un électron et tension nécessaire pour les produire	1 maximum 5 à 10 kV	6 environ 15 kV	1 maximum 5 à 10 kV	4 environ 20 kV
$\frac{\sigma}{\nu}$ maximum	0,004	0,01	0,0025	<0,0009
m_l	26,3	25,3	26,8	>27,9
Temps de pose	45 m à 1 h 30 m	7 m	2 h à 4 h	>13 h

Nous devrons considérer spécialement dans le cas de la plaque Kodak MR les autres causes d'erreur telles que l'inhomogénéité de la plaque et de la cathode qui risquent de devenir dominantes. De toute façon, nous pouvons écrire que, en plus du fait qu'à temps de pose égal, le télescope électronique apporte une amélioration considérable, celui-ci élimine complètement la saturation des plaques, puisque dans le cas de la plaque Kodak MR, on reste très loin de la saturation pour les poses les plus longues utilisables en pratique.

(1) O. STRUVE, *Sky and telescopes*, mars 1955, p. 186.

(2) A. LALLEMAND et M. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 360.

(3) Diamètre de grains avant développement donnant le diamètre approximatif des grains d'argent pour un développement très doux et peu poussé. Le diamètre des grains développés étant défini d'une façon approximative, les valeurs de m_l sont données à 0,5 magnitude près.

(4) Le schéma de plaque utilisé pour le calcul ne s'appliquant pas exactement ici, nous avons pris le cas le plus défavorable où les six grains en paquet non résoluble sont comptés pour un seul dans le calcul de C.

OPTIQUE. — *Mesure de l'indice de réfraction de l'air à 1,74 μ.* Note (*) de M. **FRANÇOIS LEGAY**, présentée par M. Jean Cabannes.

Un interféromètre de Twyman, décrit par ailleurs (1), a été utilisé pour mesurer l'indice de l'air sec et sans gaz carbonique à 1,737 μ. La mesure de l'indice par la méthode classique n'était pas suffisamment précise pour pouvoir être comparée aux résultats que Rank et ses collaborateurs (2), (3) ont obtenus avec un étalon de Perot-Fabry. Aussi, il a été employé une méthode de comparaison de l'indice dans l'infrarouge avec l'indice dans le visible, connu avec une grande précision.

L'interféromètre était éclairé simultanément par une lampe à vapeur de mercure et par un filament de Nernst. Le faisceau lumineux, issu de la lampe à vapeur de mercure, traversait une lame de plexiglass qui éliminait l'infrarouge en laissant passer le rayonnement visible. Le faisceau issu du filament de Nernst se réfléchissait sur la surface de la lame inclinée à 45°, et se superposait ainsi au premier faisceau. Les franges circulaires étaient projetées sur la fente d'un spectrographe équipé d'un réseau de 300 traits/mm réglé dans le troisième ordre sur la raie jaune du mercure à 5 792 Å. La cellule réceptrice était une cellule photorésistante au sulfure de plomb. Lorsque la pression de l'air dans la cuve variait de 0 à p, on enregistrait la superposition de deux systèmes de franges, l'un dû à la raie jaune observée dans le troisième ordre, l'autre dû à l'infrarouge de longueur d'onde égale à $3\times 5\,792$ Å observé dans le premier ordre. Le rayonnement correspondant au deuxième ordre était éliminé par un verre filtrant. Le phénomène de battement entre les franges jaunes et les franges infrarouges permettait de mesurer avec précision le rapport des nombres de franges défilant dans le visible et dans l'infrarouge.

Soient n_j l'indice pour la raie jaune à la pression p, s_j et s_i le nombre de franges qui correspondent respectivement à la raie jaune et à l'infrarouge. L'indice dans l'infrarouge à la pression p est donné par la formule :

$$n_i - 1 = (n_j - 1)\, 3\, \frac{s_i}{s_j}.$$

Les indices n_0 rapportés aux conditions standard (76 cm de Hg, 15° C) s'obtiennent par la formule utilisée par H. Barrell et J. E. Sears ([4]) :

$$n_0 - 1 = (n - 1)\frac{76(1 + 76\beta)(1 + \alpha t)}{p(1 + \beta p)(1 + 15\alpha)}.$$

En admettant que les coefficients α et β ne dépendent pas de la longueur d'onde, on a

$$n_{i_0} - 1 = (n_{j_0} - 1)\, 3\frac{s_i}{s_j}.$$

Pour éviter les erreurs qui s'introduiraient du fait de l'existence éventuelle d'une dispersion des coefficients α et β, les mesures ont toujours été faites à la température ambiante et en faisant varier la pression entre zéro et la pression atmosphérique. Dans ces conditions, il défilait environ 239 franges correspondant à la raie jaune.

L'indice de l'air sec et sans CO_2 pour la raie jaune a été calculé par la formule d'Edlen ([5]).

Les résultats de neuf mesures sur l'air sec et sans CO_2 sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

$(n-1).10^6$ à 5 792,3 Å calculé par la formule d'Edlen.	Moyenne de $3\frac{s_i}{s_j}$.	$(n-1).10^6$ à 17 377 Å.	Écart moyen $\Delta(n-1).10^6$.
277,253	0,98512	273,13	0,03

D'après les mesures de Rank et Shearer ([3]), les valeurs données par la formule d'Edlen doivent être majorées de $0,43.10^{-6}$ dans l'infrarouge au-delà de 1 μ. Le tableau II permet de comparer nos résultats avec ceux de Rank.

TABLEAU II.

	Formule d'Edlen.	Avec correction de Rank.	Nos mesures.
$(n-1).10^6$ à 17 377 Å................	273,03	273,46	273,13

Rank a éprouvé la validité de sa méthode par des mesures dans le visible. Ce n'est évidemment pas possible de le faire par la méthode décrite ici. Il est donc probable que ses résultats sont plus exacts. La principale cause d'erreur était la sensibilité insuffisante dans le jaune de la cellule réceptrice, ce qui avait deux conséquences :

1° la nécessité d'utiliser de grandes largeurs de fentes, représentant une étendue spectrale d'environ 20 Å à 1,7 μ. Il pouvait en résulter une certaine indétermination sur le rapport des longueurs d'onde;

2° un grand bruit de fond par suite de la forte amplification qu'il fallait

donner au signal provenant de la cellule et la précision sur le rapport s_i/s_j en était diminuée.

L'emploi d'une cellule plus sensible permettrait d'atteindre une précision comparable à celle obtenue dans le visible et ceci sans faire aucune mesure de pression ni de température.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) F. Legay, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 174.

(2) D. H. Rank, E. R. Shull, J. M. Bennett et T. A. Wiggins, *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 1953, p. 952.

(3) D. H. Rank et J. N. Shearer, *J. Opt. Soc. Amer.*, **44**, 1954, p. 575.

(4) *Trans. Roy. Soc.*, London, A **238**, 1940, p. 1.

(5) *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 1953, p. 339.

POLARIMÉTRIE. — *L'action du chlorure de potassium dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde sur la vitesse de mutarotation de certains « oses ».* Note de M. **Jacques Nicolle** et Mme **Feiga Weisbuch**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme suite à de précédentes expériences (1), (2) nous avons étudié l'action de KCl en solution dans H_2O et D_2O sur la vitesse de la mutarotation de plusieurs sucres de la série des « oses ».

L'eau lourde dont nous disposions était à la concentration de 99 % minimum (3) et les mesures polarimétriques furent pratiquées à la température de 16°5 en nous servant de la raie Hg 5461.

Le calcul de la constante K de mutarotation a été établi au moyen de la formule classique $K = k_\alpha + k_\beta = 1/(t_2 - t_1) \log (\alpha_1 - \alpha_e) (\alpha_2 - \alpha_e)$ dans laquelle K est la somme des deux constantes relatives à chaque forme de l'ose utilisé, t_1 et t_2 représentant des temps en minutes pour des intervalles déterminés auxquels correspondent des rotations α_1 et α_2, α_e étant la rotation à l'équilibre. Voici les moyennes de nombreuses mesures :

	Constantes de mutarotation dans divers solvants ($K.10^{-5}$).				Rapports des constantes.			
« ose ».	K_1. H_2O.	K_2. D_2O.	K'_1. H_2O. + KCl.	K'_2. D_2O. + KCl.	$\frac{K_1}{K'_1}$. (1).	$\frac{K_1}{K_2}$. (2).	$\frac{K_1}{K'_2}$. (3).	$\frac{K_1}{K'_1} + \frac{K_1}{K_2}$ (4).
α-*d*-glucose	498	175	320	136	1,6	2,9	3,7	4,5
β-*d*-glucose	495	148	311	107	1,6	3,3	4,6	4,9
α-*d*-galactose	666	202	416	132	1,6	3,3	5,0	4,9
α-*d*-xylose	1691	500	1031	379	1,6	3,4	4,5	5,0
β-*l*-arabinose	1124	346	686	254	1,6	3,3	4,4	4,9
α-lactose	437	127	272	113	1,6	3,4	3,9	5,0
β-maltose	413	108	258	84	1,6	3,8	5,0	5,4

Du tableau que nous présentons ici, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Colonne 1. — La présence de KCl à la concentration de 23,4 % (soit la même que pour NaCl 4 N dans notre travail antérieur) provoque un ralentissement de la mutarotation.

Colonne 2. — Comme il a été indiqué dans une précédente Note [1] la mutarotation est plus lente dans D_2O que dans H_2O.

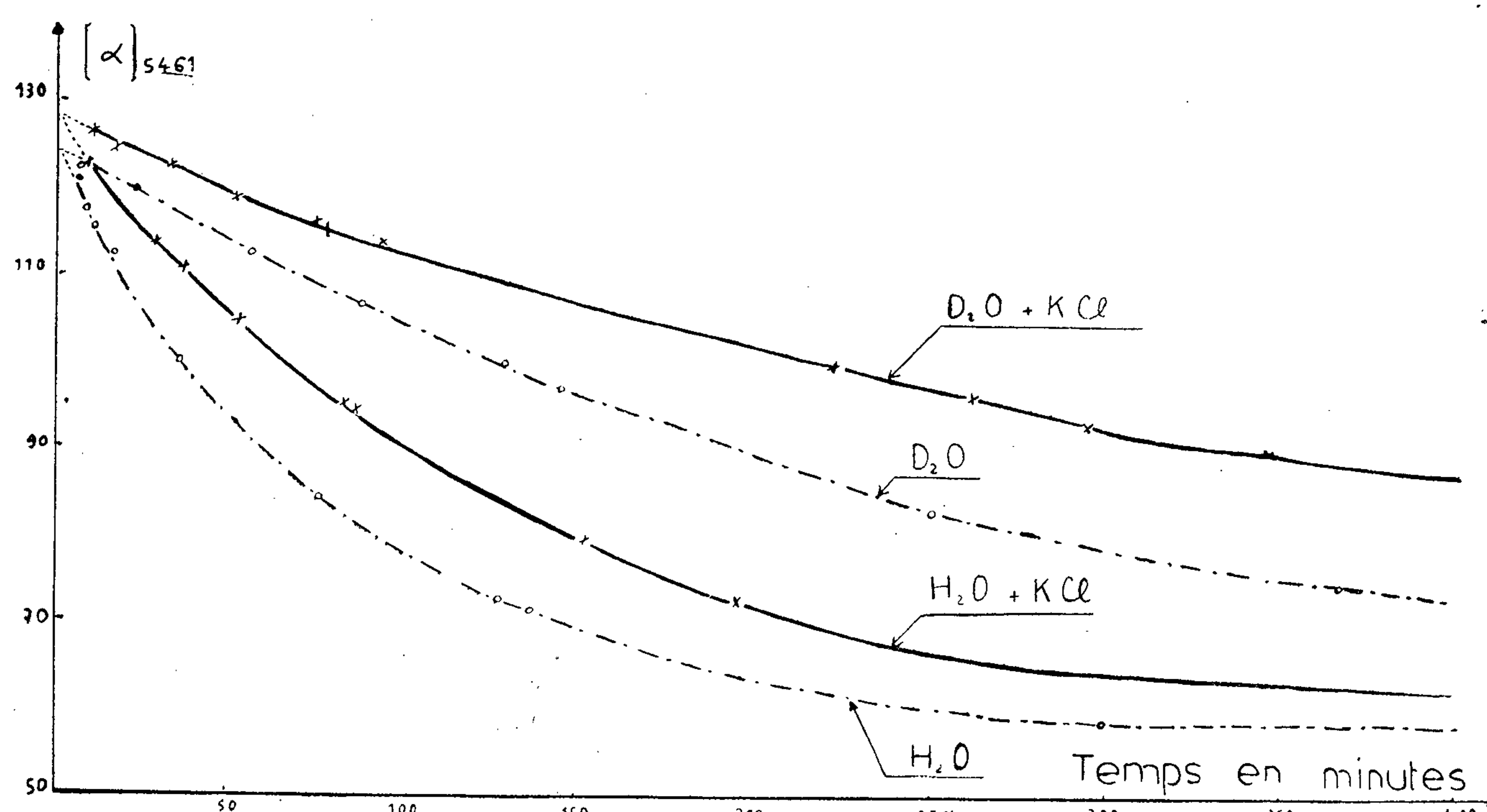


Fig. 1. — α-*d*-glucose.

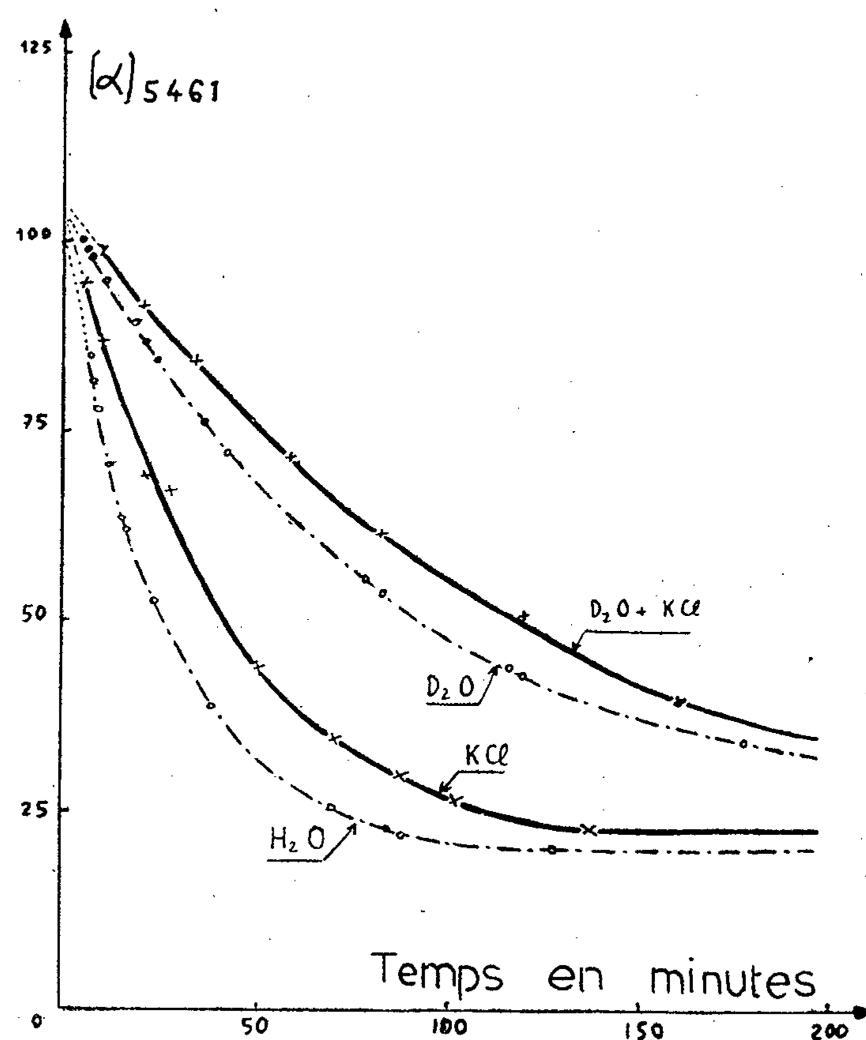


Fig. 2. — α-*d*-xylose.

Colonne 3. — La présence de KCl (23,4 %) provoque dans D_2O un ralentissement qui s'ajoute à celui que produit ce solvant. Les courbes que nous donnons offrent une bonne représentation de l'influence des différents solvants utilisés sur la vitesse de la mutarotation.

Contrairement aux affirmations de F. M. Lowry (4) et en accord avec les travaux de G. E. Mukhin et T. V. Ass (5), KCl (à la concentration précitée) peut être utilisée pour ralentir la mutarotation des « oses » mais son action est moins importante que celle de Na Cl (2). Le phénomène a bien été mis en évidence par nous grâce à l'emploi de D_2O.

(1) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 84.
(2) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1340.
(3) Norsk Hydro-Elektrisk Kvoelstofatieselskab.
(4) *Proc. Chem. Soc.*, **19**, 1903, p. 156.
(5) *J. Chim. Ukraine*, **1**, 1925, p. 458.

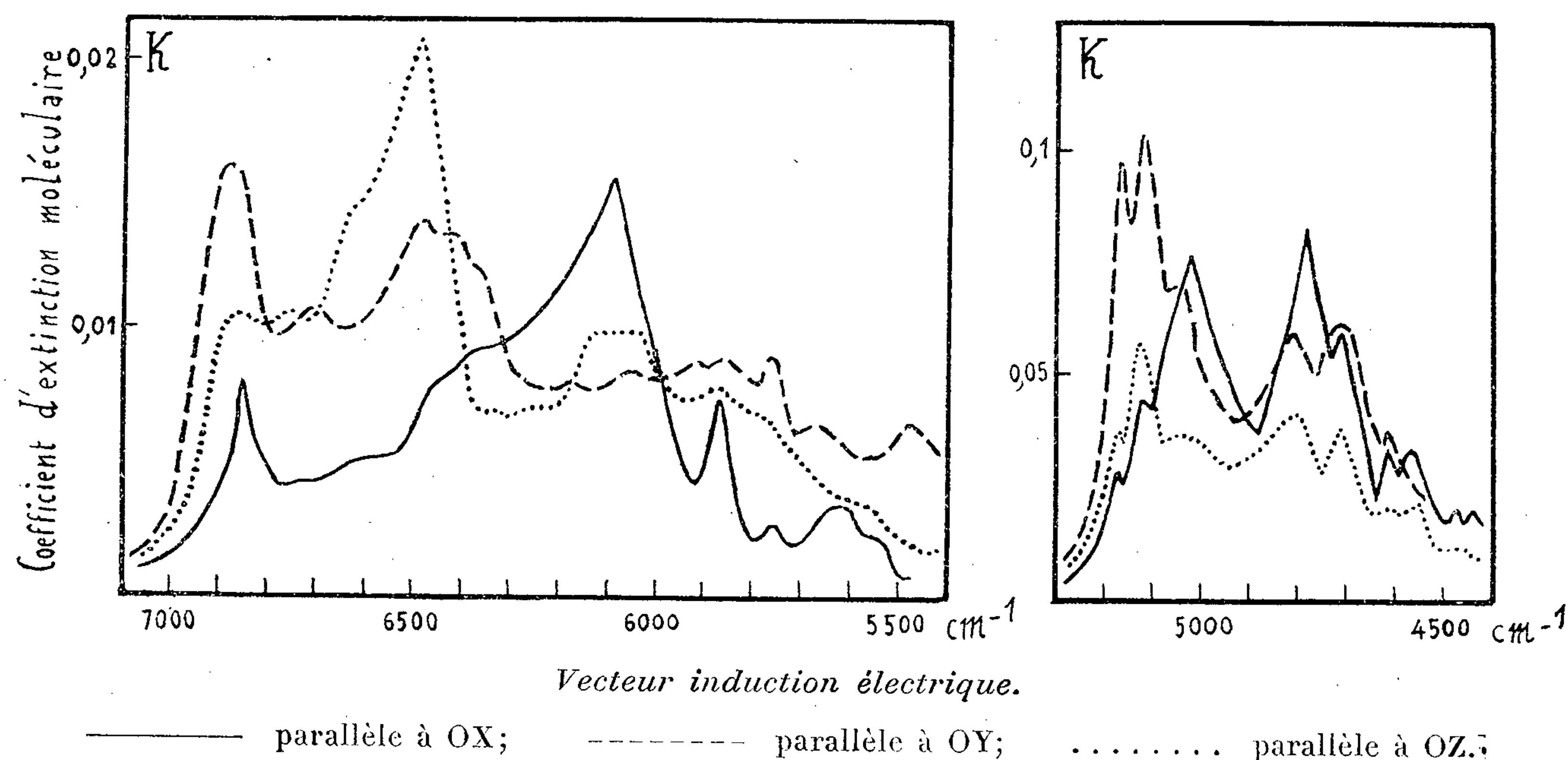
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge à basse température du sel de seignette cristallisé* (4400-7100 cm^{-1}). Note (*) de M. **Michel-Pierre Bernard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des cristaux de sel de Seignette, refroidis avec de l'azote liquide, présentent entre 4400 et 7100 cm^{-1} des bandes d'absorption attribuables à des combinaisons entre les vibrations de valence des quatre molécules d'eau supposées non équivalentes et à des harmoniques 2 ν des vibrations de valence des groupements hydroxyles et CH de l'ion tartrique.

Nous avons étudié avec un spectrographe à réseau (560 traits/mm) et à miroirs, entre 4400 et 7100 cm^{-1} des monocristaux (piézoélectriques) de sel de Seignette que nous devons à M. Chapelle. Ils ont été refroidis avec de l'azote liquide dans un cryostat (1) et présentent les épaisseurs de 0,15 cm et de 0,025 cm respectivement entre 7100 à 5400 et 5300 à 4400 cm^{-1}. En ordonnées nous avons porté le coefficient d'extinction moléculaire $K = (1/lM) \log_{10} (I_0/I)$ (M, masse moléculaire; l, épaisseur traversée par les radiations, I_0 et I, intensité lumineuse avant et après traversée du cristal).

Les positions des bandes d'absorption en cm^{-1} sont données dans les tableaux suivants pour des radiations dont le vecteur induction électrique est polarisé parallèlement à OX, OY, OZ. ν_1, ν_2, ν_3 représentent les vibrations de la molécule d'eau, ν(OH) et ν(CH) les vibrations de valence des groupements OH et CH de l'ion tartrique, ω_1 et ω_2 les fréquences de deux bandes observées à 1106 et 1061 cm^{-1} sur un autre spectrographe. Ces dernières

pourront représenter sous toutes réserves les vibrations de déformation plane $\delta_1(OH)$ et $\delta_2(OH)$ des groupements oxhydriles. ω_3 s'attribuerait au



Vecteur induction électrique.

——— parallèle à OX; -------- parallèle à OY; .... parallèle à OZ.

troisième harmonique de la vibration de valence antisymétrique du groupement carboxyle ionisé.

OX..............	6 858 intense à aiguë	inexistant	inexistant	inexistant	6 082
OY..............	6 887 intense	6 700 ?	inexistant	6 469	palier
OZ..............	6 864 large	6 780 ?	6 610 flou	6 482	inexistant
	$2\nu(OH)$	$\nu_1+\nu_3$	$\nu_1+\nu_3$	$\nu_1+\nu_3$	$\nu_1+\nu_3$

OX..............	5 869 très intense	5 764
OY..............	inexistant	5 759
OZ..............	inexistant	inexistant
	$2\nu(CH)$	$2\nu(CH)$

OX..............	5 167 flou	5 115 flou	5 016 ?	4 780
OY..............	5 167	5 115	5 056	4 813
OZ..............	5 162 flou	5 111	5 030 flou	4 801
	$\nu_2+\nu_3$	$\nu_2+\nu_3$	$\nu_2+\nu_3$	$\nu_2+\nu_3$

OX..............	4 706	4 609	4 562
OY..............	large	4 607	inexistant
OZ..............	4 704	large	large
	ω_3	$\omega_1+\nu(OH)$	$\omega_2+\nu(OH)$

Nous remarquons que le changement d'orientation produit, aussi bien sur les vibrations de l'ion tartrique que sur celles de l'eau, des modifications de fréquences parfois importantes. Elles semblent être en relation avec la piézo-électricité qui existe pour les axes OX et OZ.

(*) Séance du 13 février 1956.

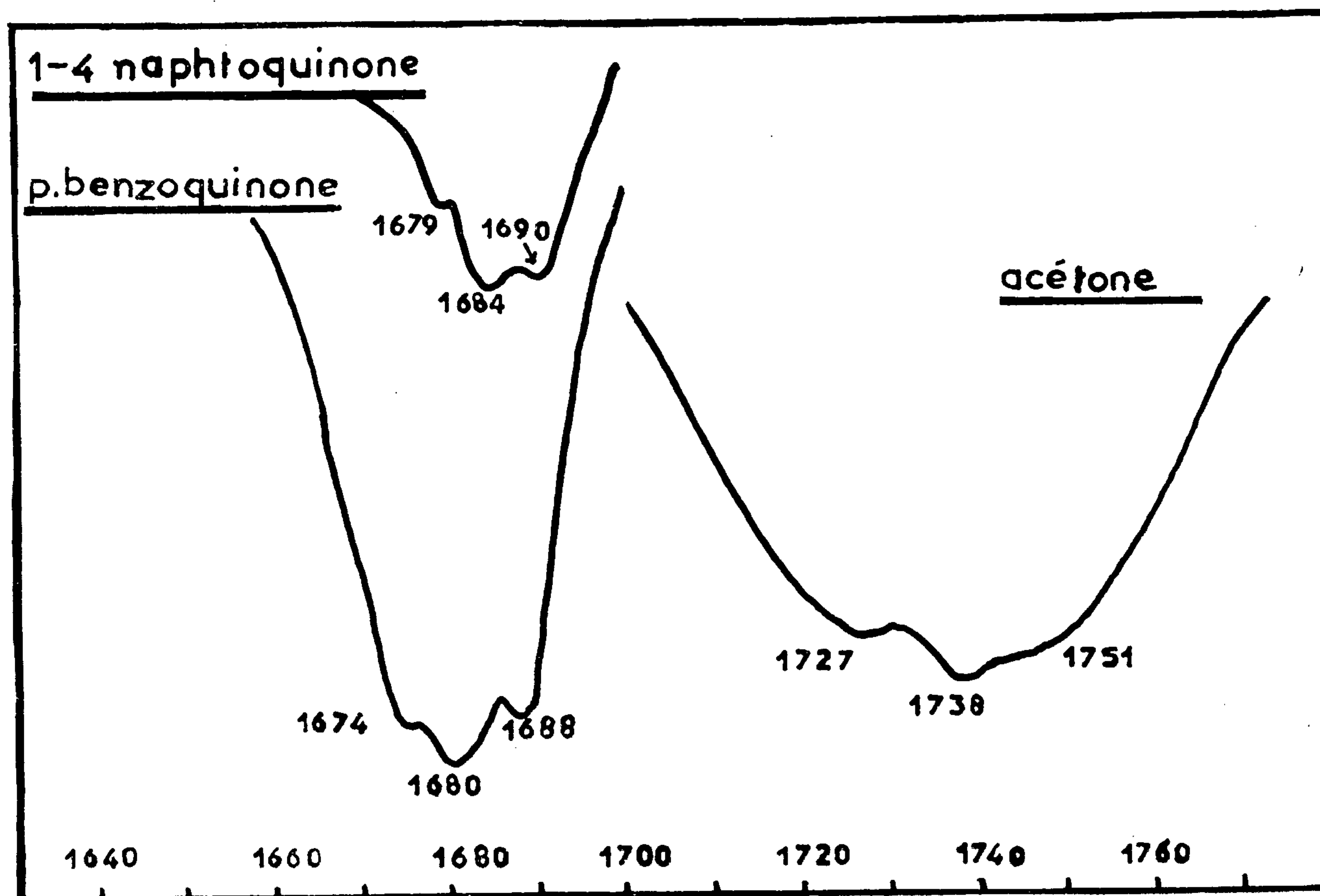
(1) J. Lecomte, *Revue d'Optique*, 34, n° 1, 1955, p. 22

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la bande $\nu_{c=0}$ de l'acétone, de la parabenzoquinone et de la 1.4-naphtoquinone à l'état gazeux.* Note (*) de

MM. **Armand Hadni, Jean Deschamps** et Mlle **Marie-Louise Josien**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les bandes d'absorption infrarouge $\nu_{c=0}$ de l'acétone, de la *p*-benzoquinone et de la 1.4-naphtoquinone, en phase vapeur, sont comparées avec les enveloppes des bandes de vibration prévues par la théorie de Badger et Zumwalt; l'accord est satisfaisant.

Pour la première fois, à notre connaissance, les bandes d'absorption $\nu_{c=0}$ de la *p*-benzoquinone et de la 1.4-napthoquinone ont été enregistrées en phase vapeur, à l'aide d'une cellule chauffante; en outre, la bande correspondante de l'acétone à l'état gazeux a été examinée de nouveau : les résultats sont en bon accord avec ceux de Bayliss (1). L'appareil utilisé est un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 12 C, armé d'un prisme de fluorure de calcium, donnant une précision de l'ordre de ± 2 cm^{-1}. La figure donne la forme des bandes observées.



Le calcul des enveloppes des bandes a été effectué à l'aide de la théorie approximative de R. M. Badger et L. M. Zumwalt (2).

1° *Acétone*. — On calcule les coefficients $S = 0{,}26$, $\rho = 0{,}66$, $\beta = -0{,}47$ (3).

Pour la vibration $\nu_{c=0}$, on prévoit un doublet dont les composantes seraient distantes de quelques cm^{-1}, et, de part et d'autre du doublet, deux épaulements faiblement marqués. Sous faible résolution, on s'attend à trouver un contour PQR, avec des branches P et R peu intenses et distantes d'environ 23 cm^{-1}. L'écart expérimental est de 24 cm^{-1}.

2° *p-benzoquinone*. — Les moments d'inertie ont été évalués en utilisant les données de la diffraction électronique ([4]). On calcule approximativement : $I_x \simeq 205.10^{-40}$, $I_y \simeq 134.10^{-40}$, $I_z \simeq 340.10^{-40}$ C. G. S. D'où $S \simeq -0,15$, $\rho \simeq 1$, $\beta \simeq -0,52$. La vibration $\nu_{c=0}$ qui produit une variation du moment dipolaire parallèle à l'axe correspondant au plus petit des moments d'inertie, doit donner une bande dont le contour est du type A, avec trois branches P, Q, R classiques. On calcule pour la distance entre les branches P et R 14,9 cm^{-1} environ. L'observation donne 14 cm^{-1}.

3° 1.4-*naphtoquinone*. — En l'absence de données expérimentales, on a utilisé pour le noyau benzénique des longueurs de liaison égales à celles du benzène, et pour le reste du noyau quinonique, des longueurs égales à celles de leurs homologues dans la *p*-benzoquinone. Le calcul donne $I_x \simeq 603.10^{-40}$, $I_y \simeq 695.10^{-40}$, $I_z \simeq 1298.10^{-40}$ C. G. S. D'où $S \simeq 0,52$, $\rho \simeq 0,62$, $\beta \simeq -0,51$. La vibration $\nu_{c=0}$ produit une variation du moment dipolaire parallèle à l'axe qui donne le moment d'inertie moyen de la molécule ; le contour de la bande est donc du type B comme pour l'acétone. Sous résolution élevée, la bande centrale devrait se dédoubler en deux composantes séparées par environ 2,3 cm^{-1}. Sous résolution moyenne, l'enveloppe peut présenter l'apparence d'un contour PQR, avec des branches P et R peu marquées et distantes d'environ 8,7 cm^{-1}. Dans le spectre, les branches P et R apparaissent séparées par 11 cm^{-1}.

Pour chacune des deux quinones à l'état de vapeur, la structure observée se présente donc conformément aux prévisions de la théorie, et s'interprète comme correspondant à une bande unique. Au contraire, en solution, les dédoublements observés ([5]) paraissent relever d'un problème d'interactions avec le solvant ([6]).

(*) Séance du 13 février 1956.

([1]) N. S. Bayliss, A. R. H. Cole et L. H. Little, *Austral. J. Chem.*, 8, 1955, p. 26.

([2]) *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 711.

([3]) A. Hadni, *Ann. Phys.*, **10**, 1955, p. 874.

([4]) Stanley et Swingle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 1409.

([5]) M. L. Josien et J. Deschamps, *J. Chim. Phys.*, **52**, 1955, p. 213.

([6]) J. Deschamps et M. L. Josien, Communication à la Société Chimique de France, section de Bordeaux, séance du 22 décembre 1955.

SPECTRE HERTZIEN. — *Passage de la fréquence critique d'un oxhydryle dans le hertzien aux fréquences de vibration de* O — H *dans l'infrarouge.* Note de MM. **Paul Abadie, Robert Charbonnière, Auguste Gidel, Pierre Girard** et **André Guilbot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Des substances très différentes ayant seulement de commun que leur absorption diélectrique n'est imputable qu'à des — OH mobiles, satisfont à la relation

$$f_c = A e^{-\frac{H}{kT}},$$

où f_c est, dans le Hertzien, la fréquence critique de ces — OH, et H la barrière d'énergie. De ces grandeurs, on déduit A qui doit avoir la signification d'une fréquence et qui, en effet, reste de l'ordre des fréquences de vibration de la liaison O—H dans l'infrarouge.

Notre investigation a porté sur 10 substances (tableau) appartenant à quatre groupes différents : hauts polymères, sucres, phénol et alcools dans l'état solide ou liquide. Le seul caractère commun à ces différentes substances était que leur absorption diélectrique n'était imputable qu'à la seule rotation des — OH dans le champ alternatif. Pour la cellulose, l'amidon, le maltose et le cellobiose nous avons relevé entre 10 et 100 MHz, pour des températures successives (0, 20, 40 et 60°C) la variation de position le long de l'abscisse d'un maximum d'absorption et par suite celle de la fréquence critique (f_c) relative à ce maximum [1]. Les courbes log (f_c) en fonction de 1/T sont des droites dont la pente varie d'une substance à l'autre. Dans la relation

$$f_c = A e^{-\frac{H}{kT}}, \tag{1}$$

où f_c est égal à $1/2\pi\tau$, τ étant le temps de relaxation de —OH, H se déduit du coefficient angulaire de ces droites. Cette grandeur H, habituellement dénommée : barrière d'énergie, représente, entre molécules opposées, les énergies d'interactions des oxhydriles responsables de l'absorption, ces interactions influençant le temps de relaxation de ces —OH.

Aux deux polymères et à leurs sucres constitutifs dans l'état solide, nous avons ajouté (tableau) les données apportées par Meakins sur le 3.5-dinitro-*p*-crésol [2] également dans l'état solide, et celles relatives à cinq alcools dans l'état liquide, que nous avons déduites de l'étude qu'en a faite Mme Reinisch [3].

Le résultat remarquable est que pour des corps aussi différents, dans l'état solide ou liquide, et pour des valeurs de H variant de 6,8 à 11,5 kcal par OH, la valeur du facteur A, *qui doit avoir la signification d'une fréquence* pour que (1) soit homogène, varie seulement et de façon non systématique entre 10^{13} et 10^{14} s^{-1}. C'est dans ces limites de fréquence que prennent place les fréquences

de vibration dans l'infrarouge de la liaison O—H. On peut noter que les valeurs de A pour les sucres et l'isobutanol sont très proches de la valeur (3.10^{-13} s^{-1}) de la vibration torsion de O—H.

Substances.	H en kil. cal. par OH.	A (s^{-1}).	Références.
Amidon	11,5	4.10^{14}	*loc. cit.* (1)
Cellulose	8	$0,34.10^{13}$	»
Maltose cryodesséché	9,5	1,52	»
» fondu	9,7	1,95	»
Cellobiose cryodesséché	9,4	2,94	»
3.5-dinitro-*p*-crésol	10	$1,3 .10^{14}$	R. J. Meakins (2)
Isopentanol (liquide)	8,9	1	L. Reinisch (3)
Pentanol *n*	8,8	7,16	»
Butanol *n*	7,8	1,61	»
Isobutanol	6,8	$2,12.10^{13}$	»
Hexanol normal	8,2	$7,44.10^{14}$	»

En ce qui concerne les alcools, nous noterons : 1° que les maxima d'absorption utilisés pour le relevé de leur déplacement avec T ont été ceux qui correspondent à la première région de dispersion, vers les basses fréquences; 2° que le fait que la relation (1) soit satisfaite implique que les dipôles sont non pas les molécules entières d'alcool mais leur oxhydryles terminaux.

Remarquons également que la définition ci-dessus donnée de H est à rapprocher de celle de la viscosité microscopique de rotation dans les liquides donnée par deux d'entre nous (4).

Enfin il importe de noter que les résultats ci-dessus concernent des phases amorphes. Les sucres étaient décristallisés par cryodessiccation ou fusion. La phase amorphe des substances naturelles était seule concernée, ou bien s'il s'agissait d'un cristal, son énergie réticulaire était très faible (dinitrocrésol). Bref les conditions étaient celles permettant une certaine mobilité des —OH dans le champ alternatif avec, par suite, des liaisons hydrogène nulles ou faibles.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) P. Abadie, R. Charbonnière, A. Gidel, P. Girard et A. Guilbot, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1941.

(2) R. J. Meakins, *Austr. J. Sc. Res.*, 7, 1954, p. 371.

(3) L. Reinisch, *Journ. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 113.

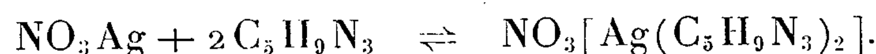
(4) P. Girard et P. Abadie, *J. Chim. Phys.*, 44, 1947, p. 316.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure et évolution de complexes gélatineux histamine-sels d'argent.* Note (*) de M[lle] **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Les complexes de l'histamine avec divers sels d'argent ont une structure colloïdale et forment des gels dans lesquels se développe une structure filamenteuse qui rappelle à bien des égards celle qu'on observe dans le protoplasma vivant. On peut étudier ainsi les facteurs déterminant de telles structures parmi lesquelles l'association moléculaire paraît jouer un rôle fondamental.

Dans une Note précédente, nous avons indiqué que l'histamine forme avec NO_3Ag un complexe, qui dans certaines conditions, a la consistance d'un gel.

Lorsque les solutions des constituants sont très dilués (M/100 à M/1000) la méthode des variations continues appliquée à l'absorption lumineuse fait apparaître un premier complexe. L'étude a été faite au spectrophotomètre électronique de Jobin et Yvon. Les solutions équimoléculaires M/200 ont été observées sous une épaisseur de 10 mm et M/500 sous une épaisseur de 20 mm. Le maximum d'absorption apparaît pour 66 % d'histamine. L'équation de l'équilibre peut donc s'écrire



$$NO_3Ag + 2\,C_5H_9N_3 \rightleftharpoons NO_3[Ag(C_5H_9N_3)_2].$$

Le complexe est stable. L'étude des solutions non équimoléculaires donne pour la constante d'équilibre

$$K = \frac{C_{NO_3Ag} \times C^2_{C_5H_9N_3}}{C^2_{NO_3Ag,C_5H_9N_3}} = p\,\frac{\Gamma_2[(p+2)x-3]^3}{(p-1)^2(2-3x)}$$

les nombres suivants :

$$\Gamma = \frac{1}{100},\quad p = \frac{1}{5},\quad x = 0{,}9,\quad K = 3{,}6.10^{-10};$$

$$\Gamma = \frac{1}{500},\quad p = 5,\quad x = 0{,}3,\quad K = 2{,}2.10^{-10};$$

$$\Gamma = \frac{1}{1000},\quad p = 10,\quad x = 0{,}15,\quad K = 2{,}9.10^{-10}.$$

Lorsque la concentration des constituants atteint M/30, ces constituants étant pris dans les proportions indiquées ci-dessus, un gel se développe dans le mélange et ce gel s'étend à toute la masse.

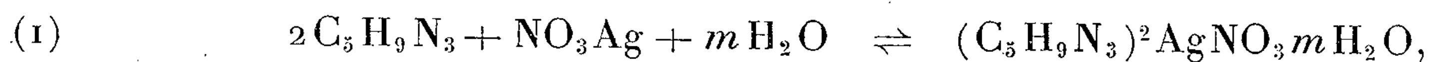
Ce gel est instable. Si on le laisse évoluer, l'analyse du corps final donne la formule brute suivante :



$$(C_5H_9N_3)_4(Ag_2O)_3\,n\,H_2O.$$

L'anion NO_3 ne figure plus dans le complexe. Il se produisait donc une seconde

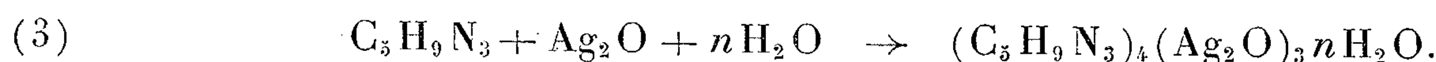
réaction à la faveur de l'hydrolyse du nitrate et l'on peut résumer le tout de la façon suivante :



$$(1)\qquad 2\,C_5H_9N_3 + NO_3Ag + m\,H_2O \rightleftharpoons (C_5H_9N_3)^2AgNO_3\,m\,H_2O,$$

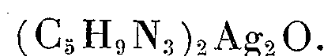


$$(2)\qquad 2\,NO_3Ag + H_2O \rightleftharpoons 2\,NO_3H + Ag_2O,$$



$$(3)\qquad C_5H_9N_3 + Ag_2O + n\,H_2O \rightarrow (C_5H_9N_3)_4(Ag_2O)_3\,n\,H_2O.$$

Cette troisième réaction entraîne la destruction du premier complexe formé. Pour étayer cette hypothèse, il est intéressant de mettre en contact avec un excès d'histamine, l'oxyde d'argent fraîchement préparé. Un tapis blanc se dépose sur la couche de contact laissant intacte l'oxyde d'argent déposés au fond du vase. L'analyse du corps blanc ainsi formé donne la formule brute suivante :



$$(C_5H_9N_3)_2Ag_2O.$$

Ce corps est moins riche en oxyde d'argent que le précédent. Ceci s'explique par le fait que l'hydrolyse de NO_3Ag fait apparaître Ag_2O à l'état naissant au sein de l'histamine.

De plus, si l'on ajoute de l'oxyde d'argent en excès au mélange (1) afin de déplacer vers la gauche l'équilibre (2) on stabilise le gel.

Ce gel présente une morphologie particulière, il se montre formé de filaments flexueux, de calibre régulier peu réfringents, terminés par des extrémités arrondies. Avec les solutions étendues qui ne forment le gel que lentement, on voit ces filaments apparaître sous forme de bâtonnets peu réfringents qui s'allongent, se bifurquent parfois, et finissent par constituer des pelotons complexes ressemblant à des paquets de vers. Le diamètre des filaments est de 3 à 4 μ. Ils semblent toujours entourés d'un fond de gel plus transparent qu'eux. L'opalescence que présente ce gel semble due surtout aux effets de diffraction à la surface de ces filaments.

Ce qui semble donner un intérêt tout spécial à ce gel filamenteux, c'est que si cet état de la matière est rare dans les composés chimiques définis, il est la règle dans les structures cytologiques. Cet aspect filamenteux des composants cellulaires apparaît dans les cellules, avec une grande régularité à travers des compositions chimiques certainement différentes dans le détail bien qu'analogues. Il paraît donc intéressant de déterminer les conditions physicochimiques de ces états filamenteux des gels qui paraissent pouvoir expliquer des dispositions morphologiques qui jusqu'ici semblaient particulières à la cellule vivante.

Ce gel est fusible. Il se fait difficilement au-dessus de 25° et une fois formé, fond à 50, 55°. A ces températures il reste des fragments de gel mais ils ne renferment plus de filaments. En refroidissant le liquide, le gel redevient plus dense et l'on voit réapparaître des filaments sous forme de bâtonnets courts qui s'allongent et s'enchevêtrent.

Lorsqu'on fait dessécher le gel de nitrate lentement entre lame et lamelle, il se forme autour des cristaux du complexe $C_5H_9N_3$, Ag_2O qu'on n'évite jamais, des formations curieuses ressemblant à des cristaux par leur biréfringence accentuée, formées de filaments aigus flexueux souvent bifurqués, séchés sous un aspect vitreux et ressemblant dans l'ensemble à des fleurs de chrysanthèmes dont le centre est le cristal du complexe final.

Par analogie, l'histamine a été étudiée avec divers sels d'argent de solubilité différente.

1° *l'acétate d'argent* est très peu soluble, aussi le gel ne peut apparaître dans les solutions de ce sel. Mais si on place des grains d'acétate d'argent, dans une solution aqueuse d'histamine, on voit se former autour d'eux, des masses gélatineuses opalescentes qui ont l'aspect de nostocs. Si l'on étudie leur formation entre lame et lamelle, on voit se développer autour des cristaux, une masse gélatineuse dans laquelle apparaissent immédiatement des filaments enchevêtrés d'un diamètre un peu supérieur à ceux qu'on obtient avec le nitrate. Cette évolution qui n'est pas extrêmement rapide est très spectaculaire sous le microscope. La masse gélatineuse ainsi formée peut être détachée et lavée. Comme le gel de nitrate, elle évolue et le terme final n'est autre que le complexe histamine et oxyde d'argent déjà obtenu à partir du nitrate.

L'étude des solutions très diluées n'est pas possible dans l'ultraviolet car l'hydrolyse, très rapide, rend les solutions trop instables.

Ce gel commence à fondre vers 55°.

Il se dessèche sous l'aspect de longs filaments parallèles et biréfrigents.

2° *Le fluorure d'argent* donne à toute concentration un gel consistant dans lequel apparaissent des filaments très nets mais moins denses que dans les gels précédents. Ce gel est beaucoup plus stable et peut être analysé.

Dans un gel de 8 jours dont la lente évolution se traduit par l'apparition de traînées blanches au sein d'une masse transparente, le fluor et l'argent figurent dans le rapport $F/Ag = 12{,}6/108$. Le fluorure et l'oxyde d'argent coexistent donc avec l'histamine dans ce gel. Il évolue cependant vers le même terme final $(C_5H_9N_3)_4(Ag_2O)_3 n H_2O$.

Il résiste à l'action de la chaleur à 55°.

Si on le déssèche rapidement, des filaments y persistent. Si on le déssèche lentement il apparaît des cristaux en aiguilles bifurqués, non centrés, qui paraissent se former dans le gel lui-même et qui se disposent en feuilles de palmiers.

Il semble que le phénomène d'association moléculaire soit essentiel dans la formation des filaments car l'élévation de température qui détruit les associations fait disparaître les filaments. D'autre part si l'on fait sous l'action des ultrasons le mélange histamine-nitrate d'argent qui donne le gel, il ne se forme pas de gel et la réaction finale apparaît seule. Or il est établi que les ultrasons détruisent les associations moléculaires.

Les molécules d'histamine sont associées dans l'eau. En effet, si l'on étudie dans l'ultraviolet des solutions aqueuses d'histamine dont le titre croît de 0 à M/2 on observe aux environs de 2 500 Å une absorption lumineuse dont la progression est anormalement élevée. L'écart à la loi d'additivité est considérable. Le phénomène d'association apparaît ainsi très nettement.

(*) Séance du 13 février 1956.

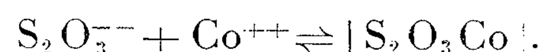
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique du thiosulfate de cobalt.* Note (*) de Mlle **Jeanne Angeli**, présentée par M. Louis Hackspill.

La formation de thiosulfate de cobalt, incomplètement dissocié, dans les solutions diluées de thiosulfate de sodium et de chlorure de cobalt a été mise en évidence. La variation de sa constante apparente de dissociation avec la force ionique a été étudiée.

Outre le thiosulfate simple de cobalt S_2O_3Co, $6H_2O$ (1), (2), (3), on a isolé les sels doubles $3S_2O_3Na_2$, S_2O_3Co, $15H_2O$ (4) et $5S_2O_3Na_2$, $2S_2O_3Co$, $25H_2O$ (5). D'autre part, en solution, on a signalé les ions complexes $[Co(S_2O_3)_2]^{2-}$ (6) et $[Co(S_2O_3)_3]^{4-}$ (7).

Il nous a paru intéressant de reprendre cette question. En solutions relativement diluées (concentrations inférieures à 0,1 M), la méthode des variations continues (8), appliquée à des mesures spectrophotométriques, nous a révélé l'existence d'un seul composé : le thiosulfate de cobalt S_2O_3Co.

L'étude a été faite à 3 000 Å sur des mélanges de thiosulfate de sodium et de chlorure de cobalt. L'examen des solutions équimoléculaires, pour des concentrations variant de 0,01 à 0,1 M environ, montre que l'écart avec l'additivité est maximum pour les mélanges contenant 50 % de thiosulfate de sodium. Quelques mesures à 3 300, 3 700, 4 300 et 5 000 Å indiquent que ce résultat est indépendant de la longueur d'onde. Il y a donc action d'une molécule de thiosulfate sur une molécule de sel de cobalt selon la réaction :



$$S_2O_3^{--} + Co^{++} \rightleftharpoons |S_2O_3Co|.$$

L'étude des mélanges de solutions non équimoléculaires confirme cette interprétation. Nous avons maintenu leur force ionique constante et égale à 0,3 par addition des quantités utiles de chlorure de sodium. Les courbes d'écart présentent un maximum d'abscisse variable avec les concentrations des solutions mères. La méthode des variations continues permet de calculer la constante K_c de l'équilibre précédent en fonction de cette abscisse et de ces concentrations. Si Γ représente la concentration de la solution de thiosulfate en molécules par litre, p le rapport des concentrations des solutions de cobalt et de thiosulfate,

x la proportion de la solution de chlorure de cobalt dans le mélange maximum :

$$K = \frac{[S_2O_3^{--}].[Co^{++}]}{[S_2O_3Co]} = \frac{\Gamma[(p+1)x-1]^2}{(p-1)(1-2x)}.$$

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Γ.	Γ'.	$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$.	x.	K.
0,100 M	0,0101 M	0,101	0,54	$2,29.10^{-1}$
0,0994	0,0202	0,203	0,535	2,26 »
0,0200	0,0505	2,525	0,485	2,2 »
0,0398	0,101	2,54	0,475	2,4 »
0,0100	0,101	10,1	0,46	2,32 »

En moyenne, pour une force ionique $\mu = 0,3$, la constante K est égale à $2,29.10^{-1}$. On obtient les mêmes résultats en partant de mélanges de thiosulfate de sodium et de sulfate ou nitrate de cobalt.

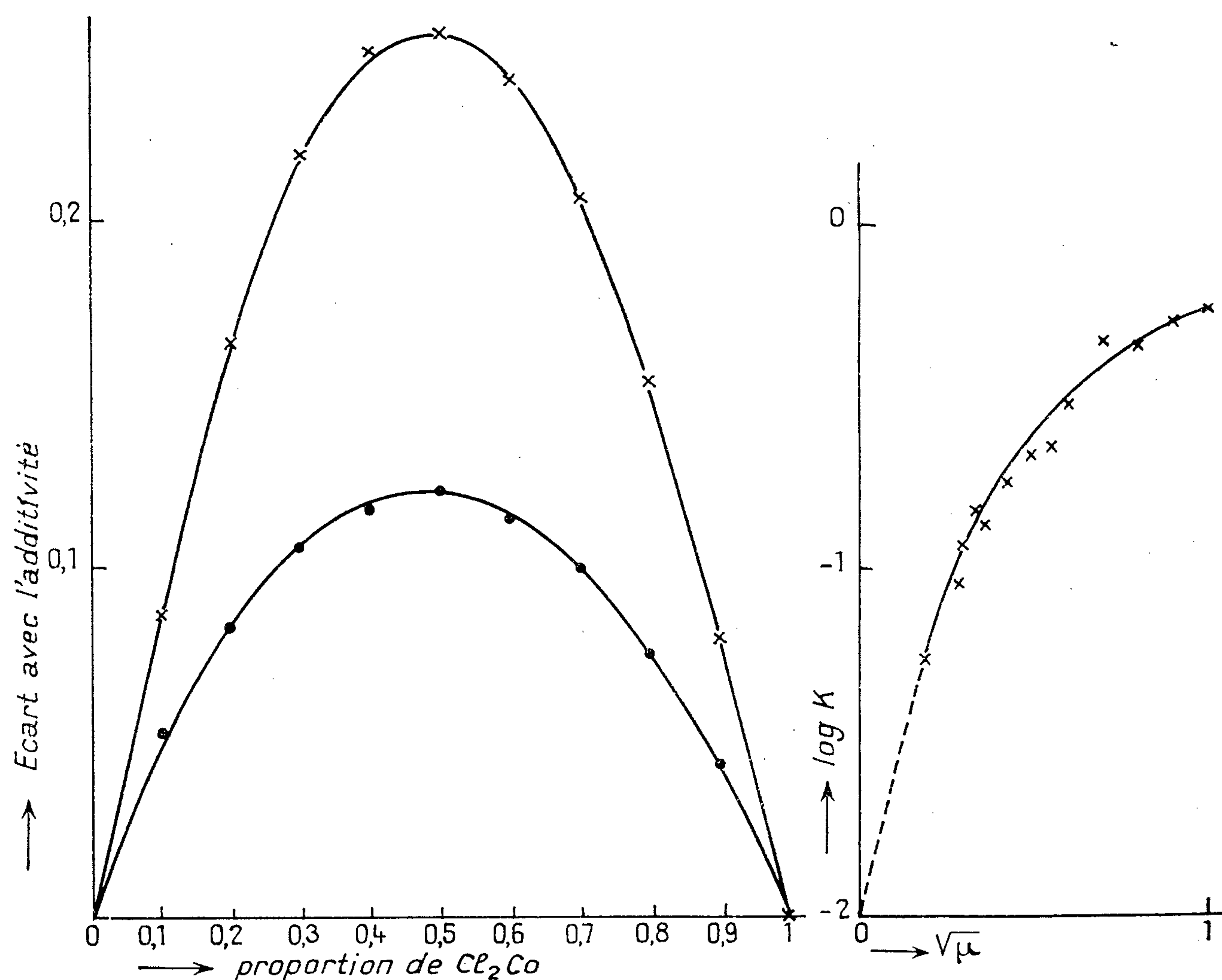


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes d'écart avec l'additivité. Solutions équimoléculaires : $\Gamma = \Gamma' = 0,1$ M.
××× $\mu = 0,3$, ... $\mu = 1$.
$\lambda = 3\,000$ Å ; épaisseur 1 cm.

Fig. 2. — Variations de la constante apparente de dissociation avec la force ionique de la solution.

La force ionique a une influence notable sur l'aspect des courbes. Pour les mêmes concentrations des constituants, l'écart E avec l'additivité et par suite, la concentration c de $|S_2O_3Co|$ qui lui est proportionnelle, sont d'autant plus faibles que μ est grand (*fig.* 1). Il en résulte une variation sensible de la constante apparente d'équilibre.

Nous avons déterminé K pour quelques forces ioniques comprises entre 1 et 0,04 environ. A cet effet, nous avons mesuré E pour des mélanges de force ionique 0,3 dont nous pouvions connaître la teneur c en complexe : $2,29.10^{-4}c = (C - c)(C' - c)$, C et C' étant les concentrations totales de ces mélanges en thiosulfate et en cobalt et nous avons calculé le rapport $E/c = \gamma$ pour la longueur d'onde de 3000 Å. Il nous était, dès lors, facile de déterminer $c = E/\gamma$ pour des mélanges de force ionique quelconque et, connaissant leur composition, d'en déduire la constante de dissociation correspondante. La figure 2 montre que K croît rapidement quand μ augmente.

Pour les faibles valeurs de μ, la courbe tend vers une droite de pente $+4$, comme le laisse prévoir la formule de Debye et Hückel. La constante apparente d'équilibre est, en effet, liée à la constante vraie K_0 par la relation : $K = K_0 f_{S_2O_3Co}/f_{S_2O_3^{--}} \cdot f_{Co^{++}}$ et, si nous admettons que pour un ion i de coefficient d'activité f_i et de valence z_i : $-\log f_i = 0,5\, z_i^2 \sqrt{\mu}$, $\log K$ doit être égal à $\log K_0 + 4\sqrt{\mu}$. A force ionique zéro, la valeur de K serait voisine de $0,9.10^{-2}$, valeur obtenue par Denney et Monk ([9]) à partir de mesures de solubilité.

Les mélanges dilués de thiosulfate de sodium et d'un sel de cobalt renferment donc seulement le thiosulfate S_2O_3Co, dont la dissociation, bien qu'importante, n'est que partielle. Aux concentrations supérieures à 0,1 M, les coubes de variations continues, pour des solutions équimoléculaires, présentent un maximum d'abscisse variable avec la concentration et la longueur d'onde. C'est l'indice de la formation de plusieurs complexes dont l'étude est en cours.

(*) Séance du 13 février 1956.

([1]) C. Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, 56, 1842, p. 308.
([2]) E. A. Letts, *J. Chem. Soc.*, 23, 1870, p. 430.
([3]) A. Fock, K. Klüss, *Ber.*, 22, 1889, p. 3314.
([4]) Vortmannd Padberg, *Ber.*, 22, 1889, p. 2641.
([5]) Jochum, *Chem. Zentr.*, 642, 1885, p. 644.
([6]) A. von Kiss, *Acta chem. mineral. physic. Univ. Szeged*, 6, 1937, p. 101.
([7]) Brintzingeb Eckardt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 227, 1936, p. 107.
([8]) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.
([9]) *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 992.

CHIMIE COLLOÏDALE. — *Étude de l'effet électro-visqueux. Influence des additions d'électrolytes.* Note de MM. **Jean-Baptiste Donnet**, **Pierre Marguier** et **Claude Reitzer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'influence de l'addition de chlorure de potassium et d'acide chlorhydrique sur la viscosité d'un hydrosol de noir de carbone avait été étudiée par deux d'entre nous (1) sur un hydrosol non purifié par électrodialyse et il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude sur l'hydrosol purifié par électrodialyse et électrodécantation (2).

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux I et II; ils se rapportent respectivement à l'addition de chlorure de potassium et d'acide chlorhydrique à l'eau pure du milieu de dispersion.

Tableau I.

Concentration en KCl (moles/l).	K mesuré.	K calculé.	Q calculé.
0	13,4	–	1 060
$1,13.10^{-5}$	13,1	16,1	935
$4,95.10^{-5}$	12,5	20,0	820
$1,04.10^{-4}$	11,9	21,5	751
$5,30.10^{-4}$	10,6	14,5	870
$1,00.10^{-3}$	10,6	10,7	1 030
$4,98.10^{-3}$	10,9	4,5	2 190
$1,00.10^{-2}$	11,3	4,5	2 240

Tableau II.

Concentration en HCl (moles/l).	K mesuré.	K calculé.	Q calculé.
0	12,8	–	926
5.10^{-4}	10,5	10,3	940
10^{-3}	10,1	8,3	1 062
$1,5.10^{-3}$	10,6	6,0	1 428
$2,5.10^{-3}$	11,5	3,9	2 352
$3,0.10^{-3}$	11,6	3,5	2 870
$5,0.10^{-3}$	30,0	3,4	4 935

On observe que la variation de K avec la concentration ionique a même allure que pour le sol non purifié et après un abaissement initial de la viscosité, la viscosité augmente, ce phénomène étant limité par la floculation du sol. L'addition de chlorure de potassium n'a pas été poussée jusqu'à cette limite, tandis que la dernière mesure de la série HCl est rendue assez imprécise par l'instabilité du sol.

Nous avons cherché à appliquer la théorie de F. Booth (³) à ces résultats expérimentaux. La charge moyenne Q des particules n'étant pas connue nous avons tout d'abord pris comme hypothèse qu'elle demeure inchangée dans nos expériences et calculé Q (nombre moyen de charges élémentaires porté par particules) grâce à la formule de Booth, à partir de la valeur expérimentale de K de la solution aqueuse pure. Cette valeur de Q permet ensuite de calculer ce que devient K à chaque addition d'électrolyte, Q étant supposé constant. On voit dans les tableaux que K ainsi calculé ne concorde pas avec l'expérience.

Nous avons alors calculé pour chaque valeur expérimentale de K la valeur Q qui vérifierait la formule de Booth, et avons obtenu les résultats donnés dans les tableaux I et II.

Dans le cas de l'addition de chlorure de potassium, Q calculé varie peu pour les premières additions et les valeurs ainsi trouvées sont en très bonne concordance avec Q calculé à partir des mesures de pH et trouvé égal à 855; toutefois, dès que la concentration en chlorure de potassium dépasse 10^{-3} M, Q calculé augmente, en même temps que l'on observe le relèvement de la courbe de viscosité.

Dans le cas de l'addition d'acide chlorhydrique, Q calculé augmente dès les premières additions ce qui semble surprenant car l'addition d'acide chlorhydrique a sans doute pour effet de réprimer la dissociation des groupements COOH portés par les particules de noir oxydé et devrait donc diminuer la charge moyenne portée par particule.

Nous croyons que dans les deux cas l'augmentation de Q calculé n'est pas en rapport avec une variation correspondante de la charge réelle des particules mais est due à l'augmentation de viscosité provoquée par l'apparition dans le sol d'un phénomène nouveau qui commence à se produire dès que l'épaisseur de la double couche ionique ou que la charge des particules est devenue trop petite pour contre-balancer l'action des forces d'attraction à courte distance entre particules. K apparent étant augmenté par l'apparition de ce phénomène Q calculé à partir de K serait alors évidemment augmenté.

Dans ces expériences seuls les résultats obtenus pour des concentrations en chlorure de potassium inférieures à 10^{-3} M serait donc dus à l'effet électro-visqueux seul et dans le cas de l'addition d'acide chlorhydrique la diminution de charge provoquée par cette addition est telle que les résultats expérimentaux seraient faussés dès les premières additions.

(¹) P. MARGUIER et J. B. DONNET, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1038.
(²) J. B. DONNET et P. MARGUIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 771.
(³) *Proc. Roy. Soc. London*, A 203, 1950, p. 533.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Sur quelques dérivés de la phtalocyanine.* Note de Mme **Denise Colaïtis**, transmise par M. Paul Pascal.

On sait que le phtalodinitrile, chauffé à 250° avec Cl_3Al (1) conduit au chlorure d'aluminium-chlorophtalocyanine $(C_8H_4N_2)_3$ $(C_8H_3ClN_2)$ AlCl. Dans les mêmes conditions, l'ortho-cyanobenzamide nous a permis de préparer le chlorure d'aluminium-phtalocyanine $(C_8H_4N_2)_4$ AlCl, jusqu'alors obtenu par réaction de substitution en milieu quinoléique à partir de la phtalocyanine libre. Par hydrolyse du dérivé nous nous sommes assurés de l'absence de chlore sur le noyau benzénique.

Nous avons établi le caractère général de la synthèse directe en effectuant la réaction sur des halogénures d'éléments trivalents : Cl_3Ga, Cl_3In, I_3In.

L'opération est conduite avec un excès d'ortho-cyanobenzamide (6/1 molécules) dont la fusion occasionne une décomposition partielle libérant de l'ammoniac. Nous avons mis en évidence la formation d'halogénure d'ammonium au dépens de l'halogène n'intervenant pas dans la réaction principale. Le produit de la réaction, compact, est mis en poudre. L'excès des réactifs et une impureté tenace verte sont enlevés par extraction continue à l'acétone bouillante. Les composés se présentent alors sous forme de microcristaux bleu violets à reflets pourpres. Le caractère labile des halogènes a été vérifié par l'hydrolyse habituelle, c'est-à-dire traitement à l'acide sulfurique concentré, dilution, et neutralisation par l'ammoniaque.

$(C_{32}H_{16}N_8)$GaCl, $(C_{32}H_{16}N_8)$InCl, $(C_{32}H_{16}N_8)$ InI et les hydroxydes correspondants ont été obtenus à l'état pur :

		C.	H.	Cl.	I.
$(C_{32}H_{16}N_8)$ GaCl...	% th.....	62,21	2,61	5,74	–
	obt....	62,26	2,70	5,74	–
$(C_{32}H_{16}N_8)$ InCl....	% th.....	57,97	2,43	5,35	–
	obt....	57,87	2,41	5,81	–
$(C_{32}H_{16}N_8)$ InI.....	% th.....	50,92	2,14	–	16,83
	obt....	50,92	2,01	–	16,76
$(C_{32}H_{16}N_8)$ GaOH..	% th.....	64,13	2,86	–	–
	obt....	64,08	2,87	–	–
$(C_{32}H_{16}N_8)$ InOH...	% th.....	59,65	2,64	–	–
	obt....	59,74	3,47	–	–

Nous avons essayé d'effectuer la réaction sur I_4Ge. Nous avons constaté la formation très caractéristique du colorant, mais ce dernier ne contenait par molécule de phtalocyanine qu'un seul atome d'iode, d'ailleurs labile. Il est probable que nous avons obtenu un mélange de composés du Ge_{IV} et du Ge_{II}.

Des essais effectués sur I_4C n'ont pas donné de réaction analogue dans les conditions habituelles.

L'orthocyanobenzamide a été préparée à partir du phtalimide (2). Cl_3In, Cl_3Ga, I_3In ont été obtenus par action des hydracides fumants correspondants sur les métaux à 150° au bain de sable; pour Cl_3In, on obtient à sec une masse blanche qui est extraite à l'éther anhydre (solubilité 35 %); pour Cl_3Ga, la masse à l'état fondu (PF, 76°5) cristallise par refroidissement; I_3In est extrait à l'éther anhydre (solubilité 80 %). I_4Ge a été obtenu par action de l'acide iodhydrique sur GeO_2 au bain-marie jusqu'à évaporation à sec, puis extraction au chloroforme (3).

(1) P. A Barrett, C. E. Dent et R. P. Linstead, *J. chem. Soc.*, 1936, p. 1721-1731.
(2) G. T. Byrne, R. P. Linstead et A. R. Lowe, *J. chem. soc.*, 1934, p. 1019.
(3) Karantassis et Capatos, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1187.

CHIMIE MINÉRALE. — *De l'action de l'hexafluorure de sélénium sur les sels alcalins.* Note de M. **Christian Dagron**, présentée par M. Paul Lebeau.

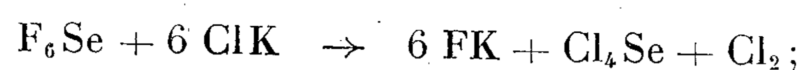
L'hexafluorure de sélénium, en réagissant sur les sels alcalins, agit comme fluorant du métal et comme oxydant. A la température ordinaire, en présence d'eau, l'action est très comparable à celle de l'iode et légèrement plus accentuée. En chauffant les produits secs, l'oxydation peut être beaucoup plus poussée : on libère ainsi du chlore au contact du chlorure de potassium.

Nous avons déjà indiqué (1) que l'hexafluorure F_6Se, en réagissant sur les éléments pris en quantités croissantes, se comporte comme fluorant, le sélénium apparaissant alors sous forme de tétrafluorure F_4Se, de sélénium libre et enfin de séléniure.

Dans cette nouvelle Note, nous avons examiné l'action du même gaz sur divers sels de métaux alcalins.

On observe une fluoration du métal, puis une réaction d'oxydation, si l'on opère en présence d'eau ou en élevant suffisamment la température.

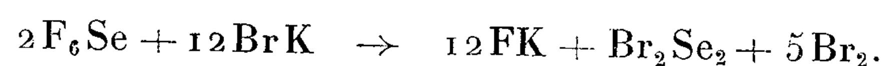
Cette réaction oxydante est la plus nette avec les halogénures, en particulier ClK. Il faut atteindre 500°, et l'on peut alors écrire



$$F_6Se + 6\,ClK \rightarrow 6\,FK + Cl_4Se + Cl_2;$$

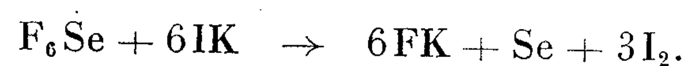
le volume de chlore formé est égal à celui de l'hexafluorure primitif.

Avec le bromure BrK, à 300°, les corps suivants prennent naissance :



$$2F_6Se + 12BrK \rightarrow 12FK + Br_2Se_2 + 5Br_2.$$

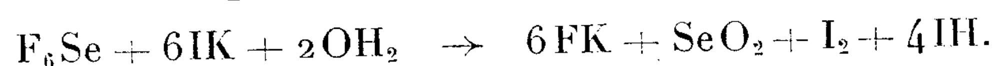
Enfin, l'iodure IK réagit lentement, dès la température ordinaire, avec formation de sélénium :



$$F_6Se + 6IK \rightarrow 6FK + Se + 3I_2.$$

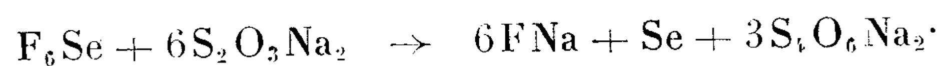
Cette réaction a été signalée par A. A. Banks et A. J. Rudge en 1953 ([2]), en utilisant une solution d'iodure de sodium dans l'acétone. Nous avons constaté qu'en employant cette solution anhydre avec un excès d'hexafluorure, il n'apparaît pas de sélénium libre. Le tétrafluorure F_4Se qui doit alors prendre naissance n'a pu cependant être isolé. On obtient finalement un liquide huileux rouge contenant F et Se.

En présence d'eau, on n'observe aucune action sur ClK et BrK. Avec IK, il se produit une réaction lente dans laquelle l'iode naissant oxyde le sélénium à l'état de SeO_2, suivant l'équation



$$F_6Se + 6IK + 2OH_2 \rightarrow 6FK + SeO_2 + I_2 + 4IH.$$

La formation d'iode permet d'envisager un dosage facile de l'hexafluorure. L'emploi d'une solution acétonique d'iodure rigoureusement anhydre présente pratiquement des inconvénients. L'utilisation de la solution aqueuse manque de rapidité et elle est compliquée par une réaction secondaire. On réalise par contre un dosage exact et assez rapide avec une solution aqueuse d'iodure en présence d'un excès d'hyposulfite de sodium. Celui-ci se transforme en tétrathionate au fur et à mesure que l'iode est libéré. Le sélénium ne s'oxyde plus et l'iodure de sodium régénéré joue alors le rôle de catalyseur. La réaction est



$$F_6Se + 6S_2O_3Na_2 \rightarrow 6FNa + Se + 3S_4O_6Na_2.$$

Les résultats sont sensiblement théoriques pour les quantités d'hyposulfite disparu et de sé énium précipité.

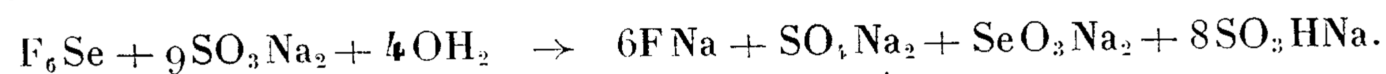
La même réaction se produit encore en l'absence de l'iodure de sodium, mais elle est beaucoup plus lente. Elle est quantitative pour l'hyposulfite consommé, tandis que le sélénium recueilli ne représente plus que 75 % de la valeur théorique. Dans le cas d'une solution concentrée d'hyposulfite, du soufre précipite en même temps que le sélénium.

Enfin, F_6Se ne réagit pas avec les solutions de tétrathionate de sodium.

Avec les halogénures alcalins, F_6Se manifeste donc à chaud des propriétés fortement oxydantes, puisqu'à 500° ClK libère du chlore. En présence d'eau et à la température ordinaire, son activité est très voisine de celle de l'iode par son action sur $S_2O_3Na_2$, tout en étant légèrement supérieure, puisque ce métalloïde est déplacé des iodures.

Le sulfure de sodium SNa_2 et un polysulfure voisin de S_4Na_2 ne réagissent pas en l'absence d'eau ou d'humidité. En utilisant des solutions, le soufre et le sélénium sont libérés. La réaction, ici encore, est analogue à celle qui serait fournie par l'iode.

Il en est de même avec le sulfite de sodium. En solution, un excès de F_6Se conduit à l'oxydation du soufre en sulfate et de la totalité du sélénium en sélénite :



$$F_6Se + 9SO_3Na_2 + 4OH_2 \rightarrow 6FNa + SO_4Na_2 + SeO_3Na_2 + 8SO_3HNa.$$

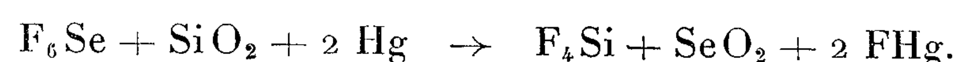
En opérant en l'absence d'eau, on constate encore la production de sulfate. Toutefois, une partie du sélénium échappe à l'oxydation et apparaît sous forme élémentaire.

On n'observe aucune réaction sur la solution de MnO_4K.

F_6Se transforme le ferrocyanure de potassium en ferricyanure, puis en perferricyanure que L. Cambi considère comme un aquoferripentacyanure $Fe[(CN)_5OH_2]K_2$ et qu'il obtient en faisant agir du chlore sur une solution de ferricyanure.

L'action sur la silice et les silicates a été signalée par P. Lebeau [3] à 1 000° et par A. A. Banks et A. J. Rudge [2] à la température de 700°. Il se forme F_4Si et SeO_2. Nous avons vérifié la production de ces deux derniers corps à partir de 700° avec le verre Pyrex.

En présence de mercure, l'attaque du verre donne F_4Si dès la température ordinaire. On l'observe constamment en manipulant F_6Se dans une trompe à mercure à chute capillaire. Il se produit alors simultanément du fluorure mercureux FHg :



$$F_6Se + SiO_2 + 2\,Hg \rightarrow F_4Si + SeO_2 + 2\,FHg.$$

Cette réaction devient assez rapide si l'on opère en présence d'éther, qui dissout F_6Se, ou bien si l'on chauffe le verre vers 200°.

(1) C. Dagron, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 418.
(2) *Nature*, G. B., **171**, 1953, n° **4**, **348**, p. 390.
(3) *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 190.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la séparation des acides camphane carboniques cis et trans par action des amines terpéniques.* Note (*) de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action fractionnée de la *d*-bornylamine sur l'acide camphane carbonique brut permet une séparation analogue à celle obtenue avec la *l*-menthylamine, mais c'est ici l'acide cis qui entre en réaction le premier.

Les *d*-néomenthylamine et *l*-néobornylamine, plus encombrées stériquement, sont beaucoup moins efficaces dans cette séparation.

Les acides camphane carboniques ont fait l'objet de nombreux essais de séparation en leurs formes cis et trans. La salification fractionnée par des amines stériquement encombrées nous a donné des résultats satisfaisants : on traite l'acide camphane carbonique brut par une proportion variable d'une amine encombrée et l'on sépare le sel résultant ou l'acide restant libre.

Un grand nombre d'amines essayées, principalement des amines aromatiques optiquement inactives, ne donnent qu'une séparation insuffisante.

Mais la *l*-menthylamine ([1]) permet de séparer efficacement ces deux acides isomères.

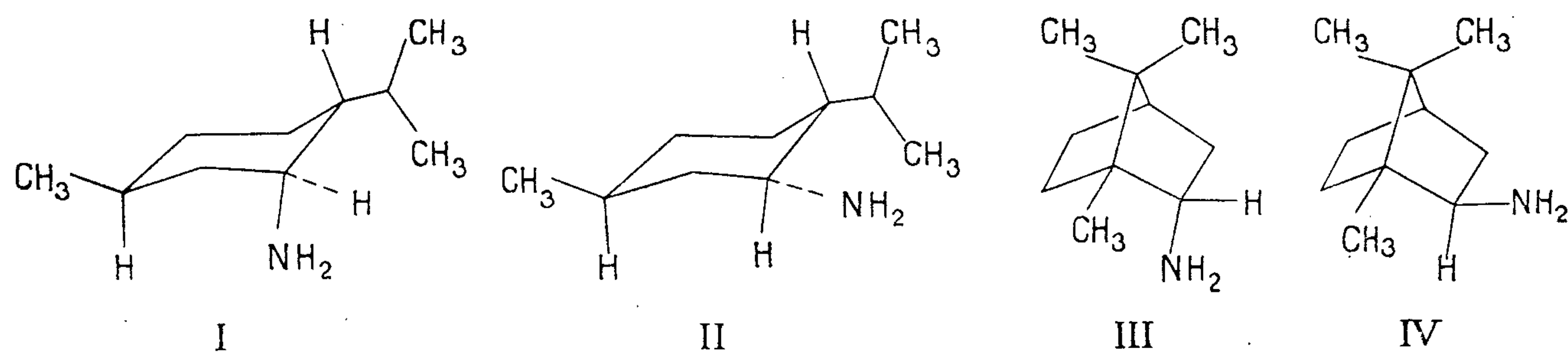
Le sel de sodium de l'acide camphane carbonique brut en solution aqueuse ou hydroalcoolique est traité par des additions successives de chlorhydrate de menthylamine. Après chaque addition, on sépare les sels de menthylammonium précipités et on les acidifie. On obtient ainsi en tête des fractions riches en acide trans et en queue des fractions riches en acide cis. En renouvelant l'opération sur ces fractions, on peut aisément isoler la forme trans pratiquement pure, à 99 %, et la forme cis moins pure, de 85 à 90 %, la purification de cette dernière, en particulier, nécessitant la recristallisation fractionnée.

Nous avons repris cette étude en utilisant d'autres amines optiquement actives dont la structure pouvait permettre d'espérer des séparations recristallisation intéressantes.

La *d-bornylamine* nous a permis d'enregistrer des résultats de séparation comparables à ceux déjà obtenus à l'aide de la *l*-menthylamine.

La méthode utilisée ([2]) est identique, *mais la séparation se produit ici en sens inverse :* c'est l'acide *cis* qui précipite principalement dans les fractions de *tête* à l'état de sel de bornylammonium et peut ainsi être isolé pur plus facilement que précédemment. A partir d'un acide brut contenant environ 40 % de forme cis, on isole directement cette dernière dès le premier essai avec une pureté supérieure à 80 %, tandis que dans les fractions de queues on retrouve un acide à plus de 80 % de forme trans.

La menthylamine (I) et la bornylamine (III) sont les formes les moins gênées stériquement; on a mené des expériences parallèles de séparation avec les *d*-néomenthyl— (II) et *l*-néobornylamine (IV), beaucoup plus encombrées.



On a constaté qu'avec ces deux amines les séparations sont moins efficaces et se produisent en sens inverse de celles obtenues avec les amines stéréoisomères. Avec le même acide camphane carbonique brut cité plus haut [F 73-78°, $[\alpha]_{578}$ —14°,8 (benzène, $c = 0{,}05$)], et sachant que les isomères cis et trans purs ont respectivement des pouvoirs rotatoires de $[\alpha]_{578}$ + 67°,9 et —17°,3 ([3]), on a séparé dans un *premier* fractionnement les acides ([4]) suivants :

Amine utilisée.	$[\alpha]_{578}$ chlorhydrate d'amine ($CHCl_3$, C=0,05).	$[\alpha]_{578}$ acides séparés (C_6H_6, C=0,05). 1re fraction.	2e fraction.	3e fraction.	4e fraction.	Écart entre les fractions extrêmes.
l-menthylamine......	−45°,1	−10°,55	− 9°,15	+23°,2	**+53°,7**	64°
d-néomenthylamine...	+22,5	+24,5	+20,3	+13,8	+ 8,7	16
d-bornylamine.......	+30,0	**+52,7**	+34,6	− 0,8	− 3,0	56
l-néobornylamine	−56,8	+ 5,2	+ 6,2	+18,8	+26,0	21

On constate que seules la menthylamine et la bornylamine donnent des séparations efficaces, la première conduisant en tête (fraction représentant 25 % du total d'acide initial) à un acide trans à 92 % et en queue (30 % du total) à un acide cis à 83 %, tandis que la deuxième donne des résultats voisins, mais inverses : en tête (20 % du total) acide cis à 82 %, en queue (45 % du total) acide trans à 83 %.

On voit que la néomenthylamine et la néobornylamine donnent des séparations inverses l'une de l'autre, mais beaucoup moins nettes que les précédentes.

En conclusion, il semble que l'effet stérique de l'amine joue un rôle important dans cette séparation d'acides cis et trans.

Si l'action de la menthylamine permet d'isoler l'acide trans, on voit que nous avons maintenant dans la bornylamine un corps qui doit permettre l'isolement facile de la forme cis à l'état pur.

L'étude du rôle du pouvoir roratoire des amines utilisées dans cette séparation est actuellement en cours.

(*) Séance du 6 février 1956.

(1) G. Vavon et M. de Botton, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2077; M. de Botton, *Ann. Chim.*, [12], 10, 1955, p. 463.

(2) M. de Botton, *Ann. Chim.*, [12], 10, 1955, p. 465.

(3) M. de Botton, *Ann. Chim.*, [12], 10, 1955, p. 468 et 478; *Bull. Soc.. Chim.*, 1955, p. 816.

(4) Il est à rappeler que la solubilité d'un camphane carbonate d'un amine déterminée variant avec la proportion des formes cis et trans de l'acide, les fractions données dans le tableau ne sont pas nécessairement obtenues en quantités égales.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action catalytique des échangeurs mélangés l'un à l'autre.*

Note de M. **Pierre Mastagli**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur préconise l'utilisation du mélange d'échangeurs d'anions et de cations dans un même ballon pour effectuer une série de réactions dépendantes les unes des autres. Ainsi que dans le cas de la purification de l'eau. chaque échangeur d'anions et de cations ne se neutralise pas, mais agit comme s'il était séparé.

Depuis quelque temps, on a préconisé l'emploi de mélange intime

d'échangeurs d'anions et de cations pour la purification des eaux, les échangeurs de cations absorbant les métaux et les échangeurs d'anions les métalloïdes, on arrive ainsi à purifier l'eau d'une façon beaucoup plus parfaite que par les anciennes méthodes d'utilisation d'échangeurs de cations et d'anions agissant séparément.

Nous avons pensé qu'il était utile d'appliquer cette méthode de travail à la Chimie organique et de montrer que là aussi l'action catalytique des échangeurs d'anions et de cations, bien que leurs grains soient mélangés intimement, reste spécifique. Ce travail a l'intérêt aussi d'établir d'une façon péremptoire que les échangeurs diffèrent totalement des bases et des acides, puisque ceux-ci mélangés donnent des sels qui perdent les qualités catalytiques que leurs éléments pouvaient exhiber.

Par exemple, la diéthylamine catalyse la condensation d'un aldéhyde sur l'acétylacétate d'éthyle, l'acide sulfurique pourra catalyser la décarboxylation de l'ester obtenu, mais le mélange de ces deux catalyseurs fournit le sulfate de diéthylamine qui, lui, n'a aucun effet.

Le mélange, au contraire, des échangeurs d'anions et de cations ne se neutralise nullement et nous verrons qu'on peut obtenir, dans le cas précis de la réaction de Knoevenagel (1), cinq réactions différentes dépendant les unes des autres, dans un même ballon, catalysées par un mélange d'échangeurs.

On sait, que la paraldéhyde chauffée avec un échangeur de cations fort comme du polystyrolène sulfoné fournit vers 90° un courant rapide d'acétaldéhyde. Les échangeurs d'anions quelle que soit leur basicité n'ont aucune influence sur ce produit mais polymérisent l'acétaldéhyde en aldol et aldéhyde crotonique (2).

Dans un ballon de 400 cm^3 surmonté d'un bon réfrigérant ascendant relié à une cuve d'eau d'un litre on a chauffé brutalement 200 g de paraldéhyde avec 60 g d'échangeurs d'anions forts résines aminoquaternaires et 60 g d'échangeurs de cations polystyrolène sulfoné durant 12 h; on remarque d'abord que la température monte à 95° puis baisse rapidement jusqu'à 65° où elle reste stable. Cette baisse de température s'explique par le fait que l'acétaldéhyde libéré abaisse par son bas point d'ébullition (21°) celui du mélange. Après 12 h, on sépare par filtration les échangeurs des produits liquides. On obtient trois produits principaux, 50 g de crotonaldéhyde, 30 g d'acétaldol et 44 g d'acétaldéhyde recueilli dans l'eau de la cuve.

Un second exemple de l'action d'échangeurs mélangés est celui du paraldéhyde sur l'acétylacétate d'éthyle. On a chauffé durant 12 h à reflux 40 g de paraldéhyde, 50 g d'acétylacétate d'éthyle, 15 g d'échangeurs d'anions basiques forts et 15 g d'échangeurs de cations polystyrolène sulfoné. En haut du réfrigérant il se dégage du gaz carbonique dont on

recueille 1500 cm^3. La distillation du produit filtré donne un peu d'acétaldéhyde 21°, de l'acétone 60° et 11 cm^3 d'alcool éthylique. Puis sous vide on obtient 25 g d'un produit dont les constantes sont les suivantes : E_{12} 144-145° n_D^{17} 1,482.

Il s'agit du diméthyl-1.3 carbéthoxy-2 cyclohexanone-5 ène-3 déjà décrit par Knoevenagel [1].

Dans ce cas, l'échangeur de cations a dépolymérisé le paraldéhyde en acétaldéhyde, puis l'échangeur d'anions a condensé l'acétaldéhyde sur deux molécules d'acétylacétate d'éthyle. Sous l'influence des deux échangeurs il y a cyclisation du dimétyl-2.4 cyclohexanol-4 one-6, décarbéthoxy-1.3 puis perte d'une molécule d'eau et de gaz carbonique pour aboutir à l'ester mono-cétonique. Ce sont donc cinq opérations obtenues d'emblée dans un même ballon sans aucun lavage ou neutralisation.

Voici un troisième exemple : dans un ballon de 250 cm^3 surmonté d'un réfrigérant ascendant on a chauffé 106 g de benzaldéhyde et 44 g de paraldéhyde avec 15 g d'échangeur d'anions faible polyalkylènes aminés et 15 g d'échangeur de cations d'acidité forte polystyrolène sulfoné durant 5 h; on remarque, comme dans les cas précédents, un abaissement de température à cause de la formation d'acétaldéhyde. Par filtration, puis par distillation, on obtient des traces d'aldéhyde crotonique, puis 18 g d'aldéhyde cinnamique E_3 88-91°, n_D^{19} 1,618 [2]. Il reste dans le ballon 4 g de produit qui distille entre 92 et 170° sous un vide de 3 mm.

De la même manière, on chauffe 96 g de furfural et 44 g de paraldéhyde avec 15 g d'échangeur d'anions faible polyalkylènes aminés et 15 g d'échangeur de cations d'acidité forte polystyrolène sulfoné durant 7 h, on obtient 10 g de α-furfurylidène-éthanal F 49-50° [2]. Il reste des résines dans le ballon.

Pour tous ces exemples, nous avons fait auparavant des essais, soit avec des échangeurs d'anions seuls, dans ce cas il n'y avait aucune réaction, soit avec des échangeurs de cations seuls, dans ce cas il y avait formation d'acétaldéhyde seulement. Il faut mélanger les deux pour dépolymériser le paraldéhyde et condenser l'acétaldéhyde formé avec un autre aldéhyde.

En conclusion on se trouve en présence de catalyseurs qui, chacun, jouent leur rôle sans se gêner mutuellement comme le ferait un mélange de bases et d'acides qui, se neutralisant, perdent automatiquement, leur propriété catalytique. Le cas de la préparation de la diméthyl carbéthoxy cyclohéxanone est typique : l'échangeur acide dépolymérise le paraldéhyde en acétaldéhyde, puis l'échangeur basique condense l'acétaldéhyde sur l'acétylacétate d'éthyle, l'échangeur acide cyclise en céto-alcool la dicétone puis déshydrate en même temps, l'échangeur basique saponifie une fonction ester, l'échangeur acide décarboxyle l'acide formé. Et une simple

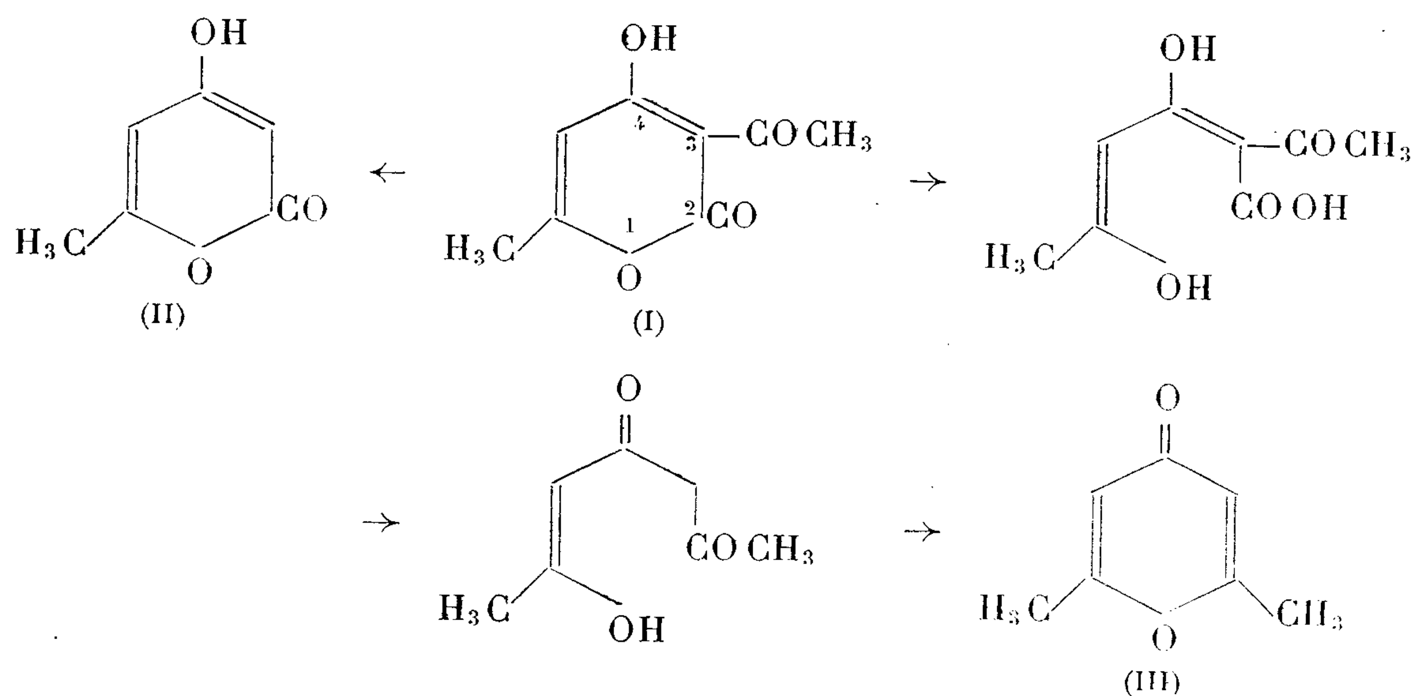
distillation fait aboutir directement à la cétone cherchée avec des rendements très acceptables.

(1) KNOEVENAGEL, *Ann. Chem.*, 281, 1894, p. 110.
(2) DURR, *Thèse*, Paris, 1954, *a*. p. 37; *b*. p. 53; *c*. p. 60.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau mode de synthèse des chromones et des flavones*. Note de MM. **CHARLES MENTZER**, **JEAN CHOPIN** et **MARC MERCIER**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par ébullition dans l'alcool chlorhydrique, les acyl-3 hydroxy-4 coumarines peuvent subir une scission au niveau de la fonction lactonique et aboutir, après décarboxylation et réarrangement moléculaire, à des chromones ou à des flavones.

Au cours de leurs recherches sur la structure et les propriétés de l'acide déhydracétique (I), Feist (1), F. Arndt et P. Nachtwey (2), R. H. Wiley, C. H. Jarboe et H. G. Ellert (3) ont montré que ce composé peut se dégrader non seulement en hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-1.2 (II) par élimination du groupement acétyle en position 3, mais également en diméthyl-2.6 pyrone-1.4 (III) par ouverture de la fonction « lactone », décarboxylation de l'acide β-cétonique obtenu et cyclodéshydratation selon un mécanisme schématisé ci-dessous :

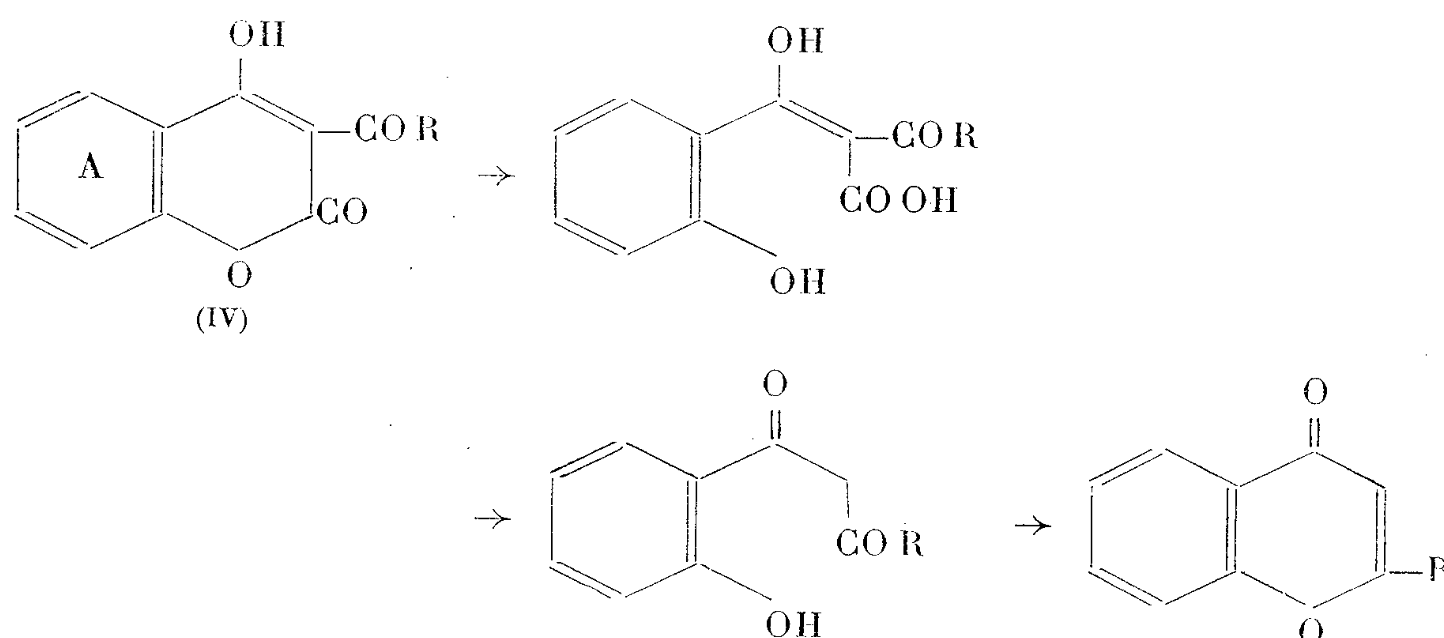


Partant de tels faits, nous nous sommes demandé dans quelle mesure un réarrangement de ce type pouvait être généralisé à des hétérocycles plus complexes, en particulier à des acyl-3 hydroxy-4 coumarines de formule (IV). La très faible solubilité dans l'eau des composés de ce type ne nous a pas permis d'appliquer la technique qui avait été utilisée dans le cas de l'acide déhydracétique (1), (3).

Par contre, nous avons pu montrer qu'en faisant bouillir l'acétyl-3 hydroxy-4 coumarine pendant 72 h dans de l'alcool chlorhydrique, il se forme de la méthyl-2 chromone avec un rendement non négligeable. L'éthyl-2 chromone, de même que la flavone, ont été obtenues dans des conditions analogues, en partant respectivement de la propionyl-3 et de la benzoyl-3 hydroxy-4 coumarine. Le rendement élevé en flavone (72 % par rapport à la théorie) est d'autant plus remarquable que la benzoyl-3 hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-1.2 n'a pas pu être transformée en phényl-2 méthyl-6 pyrone-1.4 dans des conditions analogues ([3]).

Il y a lieu de noter que de telles transformations de coumarines en chromones ne semblent pas encore avoir été décrites dans la littérature, à notre connaissance tout au moins. Seule la scission du groupement RCO- était considérée comme possible et avait été mise à profit par Anschutz ([4]), en vue de la préparation des hydroxy-4 coumarines substituées ou non sur le noyau A.

Le mécanisme suivant permet d'interpréter les faits observés :



L'influence de la structure du radical R sur l'évolution de cette réaction est actuellement à l'étude ([5]).

Partie expérimentale. — L'acyl-3 hydroxy-4 coumarine est dissoute dans 30 fois son poids d'alcool absolu. La solution, chauffée vers 70°, est additionnée d'acide chlorhydrique pur concentré, goutte à goutte, en agitant jusqu'à apparition d'un léger trouble, puis portée à l'ébullition, au reflux, pendant 30 à 100 h. La durée de l'opération varie dans chaque cas particulier et la fin de la réaction peut être contrôlée grâce à un simple test de solubilité basé sur le fait que les chromones et flavones sont en général solubles dans l'alcool, même dilué, alors que les acyl-3 hydroxy-4 coumarines cristallisent en refroidissant. Le filtrat est concentré, neutralisé, puis épuisé à l'éther. Après dessiccation de la solution éthérée et évaporation du solvant, le résidu est purifié par distillation sous vide ou recris-

tallisation. Grâce à cette technique, les composés suivants ont pu être obtenus :

1° *Méthyl-2 chromone*, $C_{10}H_8O_2$, en partant de l'acétyl-3 hydroxy-4 coumarine préparée selon Anschutz (4). Cristaux incolores; P. F. (Kofler) 71°, après recristallisation dans l'éther de pétrole, non abaissé par mélange avec un échantillon authentique. Analyse : calculé %, C 74,99; H 5,03; trouvé %, C 75,09; H 5,08; Absorption ultraviolette : max. à 295 mμ (ε = 7 200) et à 250-260 mμ (ε = 8 000).

2° *Éthyl-2 chromone*, $C_{11}H_{10}O_2$, en partant de la propionyl-3 hydroxy-4 coumarine obtenue selon Klosa (6), après 80 h d'ébullition dans l'alcool chlorhydrique. Huile jaune non cristallisable. Rdt : 47%; P. F. de la dinitro-2.4 phénylhydrazone : 248° (au bloc Maquenne).

3° *Flavone*, $C_{15}H_{10}O_2$, en partant de la benzoyl-3 hydroxy-4 coumarine, préparée selon Heilbron et Hill (7), après 100 h d'ébullition dans l'alcool chlorhydrique. Rdt : 72 % en produit pur recristallisé; P. F. (après recristallisation dans l'éther de pétrole) : 95°, non abaissé par mélange avec un échantillon de référence. Spectre ultraviolet : max. à 295 mμ (ε = 24 000) et à 250-255 mμ (ε = 21 000). Ce spectre est également identique à celui du corps de référence.

(1) *Ann. Pharm.*, **257**, 1890, p. 253-297.
(2) *Ber.*, **57**, 1924, p. 1491.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5102.
(4) *Ann.*, **367**, 1909, p. 169.
(5) Ce travail fait l'objet de la thèse de l'un de nous (M. MERCIER, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, en préparation).
(6) *Arch. Pharmazie*, **288**, 1955, p. 359.
(7) *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1705.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de quelques amides dérivées des amino-2 thiazols halogénés*. Note de Mlle **YVONNE GARREAU**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le blocage du groupe aminé de l'amino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol par un groupe acidyle a pour effet de réduire considérablement la vitesse de formation d'iode, en présence d'iodure de potassium, mais cet effet est beaucoup moins marqué pour un groupe benzènesulfonyle que pour les groupes acétyle ou benzoyle.

Les propriétés de l'halogène des amino-2 halogéno-5 thiazols, ainsi que de nombreux dérivés de ceux-ci, ont fait l'objet de travaux antérieurs.

Le blocage du groupe aminé par un radical acétyle diminue considérablement

la mobilité du brome ou de l'iode fixé en position — 5, particulièrement dans le cas où il est remplaçable par un hydrogène (halogène « positif »).

Je me suis proposé de comparer au point de vue de leur influence, des groupes acidyles de différents types : acétyle, succinyle benzoyle, benzène-sulfonyle, *p*-aminobenzènesulfonyle, *p*-acétylaminobenzènesulfonyle.

Les dérivés acétylés ont été déjà décrits ([1]).

L'amino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol ou l'amino-2 méthyl-4 iodo-5 thiazol, traités respectivement, en milieu chloroformique par l'anhydride succinique; en milieu pyridique par le chlorure de benzoyle, le chlorure de benzène-sulfonyle, le chlorure de *p*-acétylaminobenzènesulfonyle, en quantités calculées, donnent sans difficulté, les composés attendus :

Succinylamino-2 méthyl-4 iodo-5 thiazol, $C_8H_9O_3N_2SI$. — Il cristallise dans l'eau en aiguilles, peu solubles dans les alcools méthylique et éthylique, (1, 2 % dans l'alcool absolu), insolubles dans l'acétone.

Succinylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol, $C_8H_9O_3N_2SBr$. — Il cristallise sous forme d'aiguilles insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool méthylique (1 %), très peu solubles dans le benzène, l'acétone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone.

Benzoylamino-2 méthyl-4 iodo-5 thiazol, $C_{11}H_9ON_2SI$. — Le produit brut est purifié en le précipitant de sa solution alcoolique par l'acide acétique. Il se présente en aiguilles, solubles dans l'alcool et dans l'éther; insolubles dans l'eau.

Benzoylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol, $C_{11}H_9ON_2SBr$. — Il se sépare de sa solution alcoolique, par addition d'eau, sous forme de prismes, F 157°, solubles dans les alcools méthylique et éthylique chauds, insolubles dans l'éther.

Benzène sulfonamido-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol, $C_{10}H_9O_2N_2SBr$. — Le produit brut, purifié par cristallisations dans l'acide acétique, se présente sous forme d'aiguilles courtes, solubles dans l'alcool, l'acétone, le dioxane, insolubles dans l'éther de pétrole.

p-acétylaminophénylsulfonamido-2 méthyl-4 iodo-5 thiazol, $C_{12}H_{12}N_3O_3S_2I$. Le produit brut cristallise dans un mélange de 90 g d'eau et 10 g d'acide acétique, en prismes.

J'ai rencontré plus de difficultés dans la synthèse des amides dérivés de l'acide *p*-aminobenzène sulfonique. Par analogie avec la préparation classique des sulfamides, on pouvait espérer désacétyler le composé précédent par chauffage avec l'acide chlorhydrique ou la soude normaux, mais alors on constate le départ intégral de l'iode.

Il m'a été également impossible d'ioder directement le *p*-aminobenzène sulfonamido-2 thiazol, soit à l'aide du chlorure d'iode, soit par action de l'iode en milieu alcalin.

p-aminophénylsulfonamido-2 bromo-5 thiazol, $C_9H_8O_2N_3S_2Br$. Si à une solution bromhydrique à 16,6 % de *p*-aminophénylsulfonamido-2 thiazol, on ajoute rapidement la quantité théorique de brome, on n'obtient qu'un précipité jaune, résultant de la simple addition d'une molécule de brome.

Mais, on parvient au produit de substitution attendu, en versant e brome en milieu bromhydrique, avec une extrême lenteur et en agitant vigoureusement. Finalement se séparent des aiguilles incolores que l'on purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther de pétrole. Elles sont solubles dans les alcools méthylique et éthylique, peu solubles dans l'acétone, insolubles dans les autres solvants usuels.

La comparaison précise des propriétés de ces différents produits est rendue malaisée par leur faible solubilité en milieu aqueux. Cependant l'acétylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol, le benzoylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol, le benzènesulfonamido-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol se dissolvent entièrement à raison de 2/10 000[e] de molécule-gramme dans 6 cm^3 d'alcool absolu, 2 cm^3 d'acide chlorhydrique N et 6 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à 10 %. On porte au thermostat à 50°.

Les mêmes essais ont été faits également avec le chlorhydrate d'amino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol.

Dans le tableau ci-dessous la quantité d'iode est exprimée en 1/100 000[e] d'atome d'iode.

Le chiffre théorique maximun est 40.

Temps.	Chlorhydrate.	Benzoylé.	Acétylé.	Benzène-sulfonamidé.
5 mn............	10	1	1	1
15 mn............	20	–	2,5	5
1 h..............	29	2	4	9
2 h..............	34	–	4,5	15
6 h..............	–	9	10	27,7

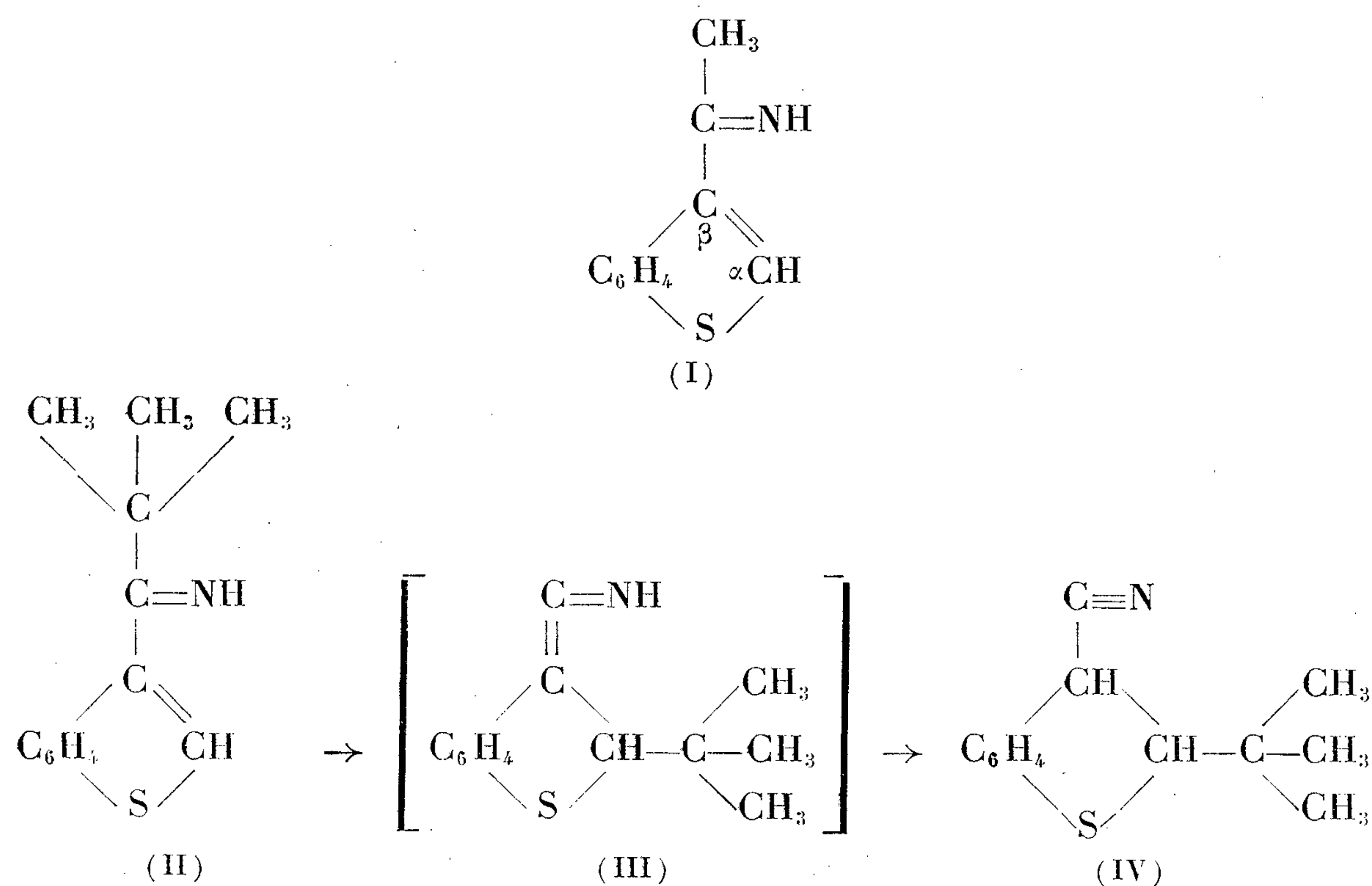
On voit que le blocage de la fonction amine diminue considérablement la vitesse de formation de l'iode, mais cet effet est nettement moins important pour le groupe benzène-sulfonyle. Les produits résultant de la réduction de l'halogène peuvent être isolés et identifiés à ceux que l'on attend, en effectuant les opérations à 100°, de façon prolongée.

(1) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 597; 222, 1946, p. 963 et *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1954, p. 1048, 1049, 1050.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches chimiques et spectrographiques dans le groupe du thionaphtène.* IV. *Action des organomagnésiens mixtes sur le β-cyano-thionaphtène. Un nouveau cas de transposition des cétimines en nitriles.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de CH_3—Mg—I sur le β-cyanothionaphtène donne une cétimine labile qui s'hydrolyse, au cours de la décomposition du complexe magnésien, en β-thionaphtényl-méthyl-cétone. La condensation de $(CH_3)_3\equiv C$—Mg—Cl avec ce même nitrile aboutit à un composé stable qui n'est pas la β-thionaphtényl-ter.butyl-cétimine mais un produit de transposition de celle-ci, le β-cyano α-ter.butyl-α.β-dihydrothionaphtène.

Dans une Note antérieure ([1]) consacrée à l'étude chimique du β-cyano-thionaphtène nous avions décrit, entre autres, très brièvement les condensations de ce nitrile avec l'iodure de méthylmagnésium et avec le chlorure de ter.butylmagnésium. La première de ces réactions nous avait conduit de façon normale, à une cétimine (I) qui s'hydrolysait, déjà au contact de l'eau glacée, en β-thionapthtényl-méthyl-cétone. L'action du chlorure de ter.butylmagnésium avait donné une substance fondant à 68° laquelle, bien qu'ayant la composition centésimale $C_{13}H_{15}NS$ et la masse moléculaire simple de la β-thionaphtényl-ter.butyl-cétimine (II) attendue avait résisté à toutes les tentatives d'hydrolyse en cétone et présentait, en outre, l'anomalie d'être insoluble dans les acides minéraux dilués et de ne se condenser avec aucun des réactifs habituels de la fonction =C=NH.



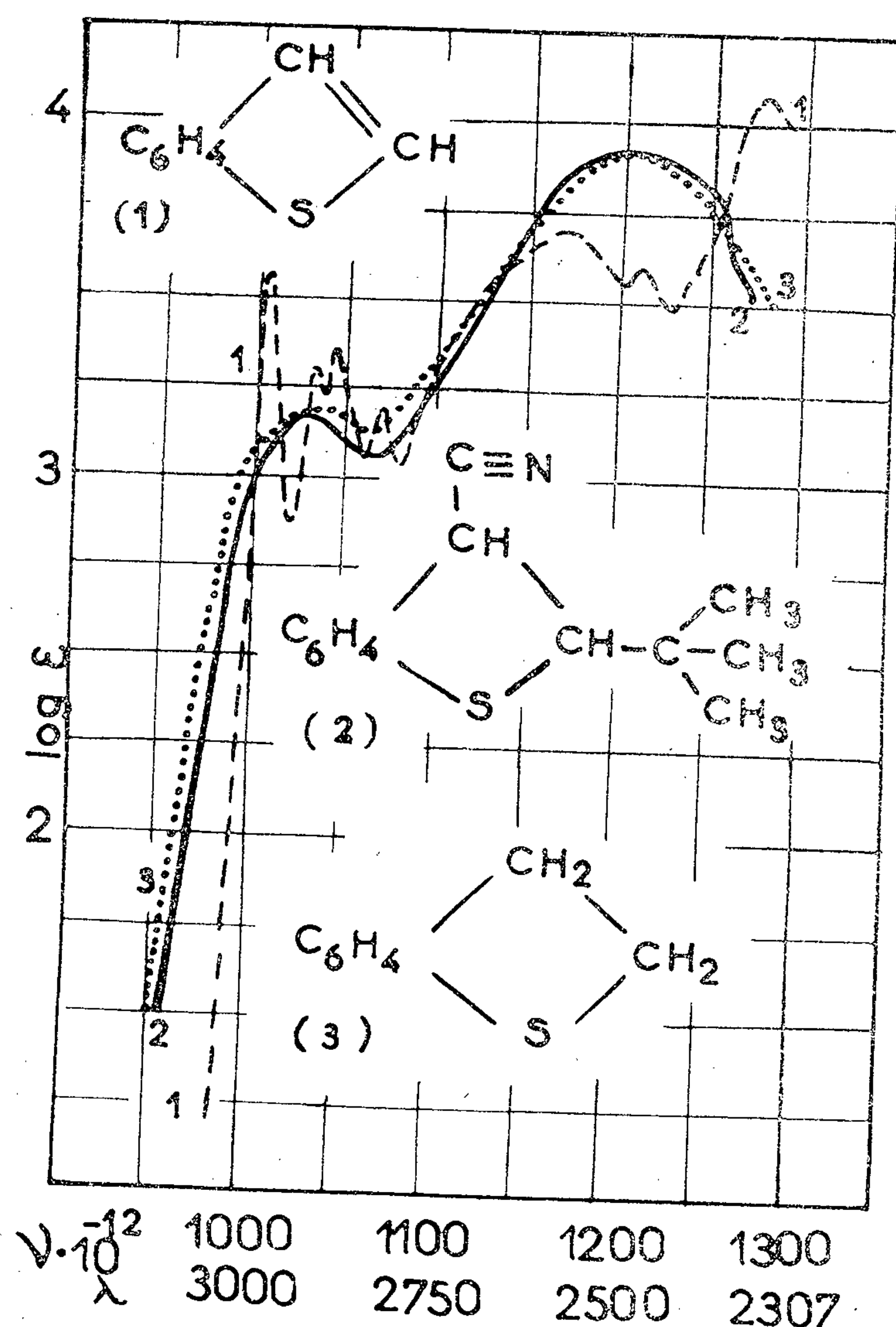
En absence de toute étude spectrographique, cette surprenante inertie chimique semblait devoir être imputée à un effet stérique du groupe

ter.butyle se trouvant au voisinage immédiat de la fonction. Ayant étudié depuis l'absorption ultraviolette d'un certain nombre de dérivés thionaphténiques α- ([2]) ou β-substitués et, en particulier, celle du produit $C_{13}H_{15}NS$ issu de la condensation du β-cyanothionaphtène avec le chlorure de ter.butylmagnésium, nous sommes aujourd'hui en mesure de préciser que ce dernier ne possède pas la constitution de la cétimine (II) suggérée par son mode de formation, mais celle du nitrile isomère (IV) dérivé du αβ-dihydrothionaphtène.

Parmi les composés hétérocycliques à cinq chaînons, le thiofène et son isologue le thionaphtène sont de ceux dont le caractère aromatique a été le moins discuté. Il serait superflu et trop long de rappeler ici toutes les propriétés chimiques ou physico-chimiques qui le prouvent. Or du point de vue spectral, M[me] P. Ramart-Lucas ([3]) et ses collaborateurs ont établi que si un groupe azométhinique (imine, oxime, etc.) est lié d'une part à un radical alcoyle tertiaire et d'autre part à un atome de carbone engagé dans un cycle aromatique ou dans un hétérocycle à caractère aromatique, l'effet stérique de la chaîne ramifiée provoque une suppression complète du couplage (conjugaison) entre le noyau et la fonction. Par conséquent, si le produit $C_{13}H_{15}NS$ avait la constitution (II) son absorption devrait être très voisine de celle du thionaphtène. La comparaison des courbes d'absorption montre que tel n'est pas le cas; non seulement le corps F 68° (courbe 2) ne présente pas la structure fine qui caractérise le thionaphtène (courbe 1), mais encore le maximum de sa bande principale est fortement déplacé vers les plus courtes longueurs d'onde. Du reste, quelque idée que l'on se fasse de la structure électronique de l'atome de carbone β du thionaphtène, l'absorption du produit $C_{13}H_{15}NS$ est incompatible avec la constitution imine (II). En effet, si, au contraire, on voulait admettre que cet atome se comporte dans le cas présent comme un carbone aliphatique, ce qui revient à supposer que l'effet stérique du radical arborescent ne supprime pas la conjugaison entre le noyau et la fonction, l'absorption d'une molécule telle que (II) devrait se situer dans une région plus proche du visible, non seulement par rapport à celle qui est effectivement observée, mais encore par rapport à celle du thionaphtène et son intensité devrait être bien supérieure à celles révélées par les courbes 1 et 2.

D'autre part, le spectre d'absorption de notre produit présente la plus étroite analogie avec celui de α.β-dihydrothionaphtène (courbe 3), ce qui montre que son hétérocycle ne contient pas de double liaison; la similitude des courbes 2 et 3 est telle qu'il ne saurait y avoir de doute à ce sujet. Étant donnés, d'autre part, les résultats analytiques et cryométriques ainsi que les caractères chimiques déjà mentionnés, nous pouvons lui assigner en toute certitude la structure du β-cyano-α-ter.butyl-α.β-dihydrothionaphtène (IV). Cette constitution a été définitivement confirmée

par l'étude du spectre infrarouge (dû à M. Lecomte) qui a permis d'observer, avec toute la netteté désirable, la fréquence caractéristique du groupe nitrile vers 2 260 cm⁻¹.



En admettant que l'action du chlorure de ter.butylmagnésium sur le β-cyanothionaphtène donne naissance, en premier lieu, à la cétimine (II), le nitrile (IV) ne peut résulter que de la transposition intramoléculaire (II) → (III) → (IV), bien que tout se passe comme s'il y avait eu simplement fixation d'une molécule de $(CH_3)_3\equiv C—H$ sur la double liaison de l'hétérocycle du cyanure initial.

Le phénomène que nous venons de décrire ne constitue pas un cas isolé. Nous avons pu l'observer avec un certain nombre d'imines analogues appartenant à des séries très différentes. Nos résultats concernant la série anthracénique ont fait l'objet d'une récente Note ([4]).

([1]) M. MARTYNOFF, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 878.
([2]) Mme P. RAMART-LUCAS † et M. MARTYNOFF, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2247.
([3]) Mme P. RAMART-LUCAS †, *Cahiers de Physique*, 44, 1953, p. 1; *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1954, p. 1017.
([4]) M. MARTYNOFF, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 787.

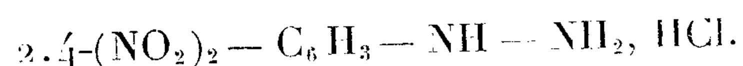
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de l'indol.* Note (*) de MM. **Robert Rothstein** et **Bruce N. Feitelson**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les indoles dont nous décrivons les conditions optima de préparation et les constantes physiques, ont été préparés afin d'en étudier les propriétés pharmacodynamiques et biologiques et surtout leur influence sur le développement des cellules en culture de tissus.

Le rôle des divers facteurs déterminant la cyclisation des phénylhydrazones $p - X - C_6H_4 - NH - N = C(CH_3)R(I)$ par l'acide chlorhydrique, suivant la méthode de Fischer, et les meilleures conditions d'obtention des indoles correspondants se résume comme suit :

1° Le milieu varie avec la nature de X. Il faut dix fois le poids, par rapport à la phénylhydrazone, d'une solution d'alcool absolu pour $X = CH_3$, Cl ou Br, d'alcool à 95° pour $X = CO_2C_2H_5$, ou d'une solution aqueuse (1) pour $X = NO_2$ (ceux-ci ne se cyclisant pas dans l'alcool), saturée à 0° par un courant d'acide chlorhydrique.

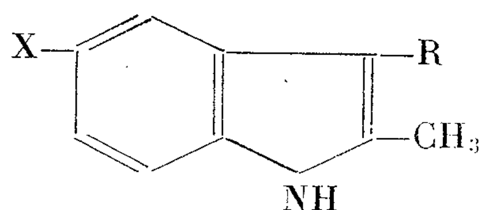
Les 2.4-dinitrophénylhydrazones ne se cyclisent pas par l'acide chlorhydrique, ni dans l'alcool, ni dans l'eau; dans le premier cas on récupère le produit initial, dans le second il y a hydrolyse avec formation de



$$2.4\text{-}(NO_2)_2 - C_6H_3 - NH - NH_2, HCl.$$

2° *Temps de contact et température.* — $X = CH_3$ ou $CO_2C_2H_5$: abandonner la solution 24 h à la température ambiante (important précipité d'AmCl), puis chauffer 90 mn à l'ébullition. X = Cl ou Br : aussitôt saturée d'acide chlorhydrique la solution est chauffée à l'ébullition 90 mn dans le premier cas, 30 seulement dans le second. Les dérivés bromés se résinifiant par chauffage prolongé, rendent difficile la purification des indoles. $X = NO_2$ et $R = nC_4H_9$ ou iso C_4H_9 : chauffer sur bain-marie bouillant 3 h pour le premier et 6 h pour le second.

3° *Séparation des indoles.* — Essorer le chlorure d'ammonium, distiller l'alcool s'il a été employé comme solvant, dissoudre le résidu dans l'éther, laver cette solution à neutralité, la sécher sur SO_4Na_2 anhydre et distiller l'éther. Tous les carbétoxyindoles et tous les 2.3-diméthylindoles, quelle que soit la nature de X, cristallisent facilement. On les recristallise de l'alcool aqueux ou de l'éther de pétrole. Les termes supérieurs sont séparés d'abord par distillation sous vide, puis recristallisés des mêmes solvants. Les rendements en indole varient avec X et R(I) : *a.* lorsque R est constant, ils sont meilleurs pour X = Cl, moyens pour X = Br ou CH_3, et faibles pour $X = CO_2C_2H_5$; *b.* si X est constant ils diminuent lorsque R augmente.



X.	R.	É (t°/mmHg).	F°.	Rdt (%).	Picrate F°.	Picrate N % trouvé.	Picrate N % calculé.
CH_3..	CH_3	–	121 (3)	80	–	–	–
» ..	C_2H_5	146/4	66	61	151	13,93	14,00
» ..	nC_3H_7	155/4	59	60	128	13,46	13,40
» ..	iso C_3H_7	152/5	79	56	155	13,46	13,42
Cl...	CH_3	–	143	92	132	13,90	13,71
»...	C_2H_5	–	76	79	157	13,20	13,25
»...	nC_3H_7	145/3	62	57	137	13,02	12,82
»...	iso C_3H_7	160/5	63	51	166	12,70	12,82
Br...	CH_3	–	138	76	147	12,70	12,40
» ..	C_2H_5	162/4	101	53	156	12,20	11,99
» ..	nC_3H_7	155/2	53	48	135	11,92	11,64
» ..	iso C_3H_7	166/4	55	38	162	11,90	11,64

X.	R.	F°.	Rdt (%).	N % trouvé.	N % calc.
$CO_2C_2H_5$....	CH_3	115 (4)	54	6,40	6,45
»	C_2H_5	102	50	6,00	6,06
»	nC_3H_7	108	46	5,80	5,71
$CONH-NH_2$.	CH_3	234	–	20,60	20,70
»	C_2H_5	212	–	19,70	19,40
»	nC_3H_7	190	–	18,30	18,20
CO_2H.......	CH_3	240	–	7,20	7,40
»	C_2H_5	213	–	6,80	6,89
»	nC_3H_7	205	–	6,30	6,45
NO_2.........	nC_3H_7	164	20	12,80	12,80
»	iso C_3H_7	169	31	13,00	12,80

La *p*-carbetoxyphénylhydrazine F 114°,5, préparée comme l'isomère méta (2), a été extraite par le chloroforme, sa solubilité dans l'éther étant trop faible.

Les sels de sodium des acides 2.3-diméthyl et 2-méthyl-3 éthyl-5 carboxyindole abaissent, par voie intraveineuse, la tension artérielle chez le Lapin (J. Delor). Le 2.3-diméthyl-5 chloroindole est faiblement bactéricide vis-à-vis du staphylocoque, et le 2.3-diméthyl-5 nitroindole agit sur le staphylocoque et le colibacille (Docteur Bouffanais). L'ensemble des résultats physiologiques et bactériologiques paraîtra ultérieurement.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) H. Bauer et E. Strauss, *B.*, **65**, 1932, p. 309.

(2) W. H. Perkin et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1921, p. 1640.

(3) L. Wolff, *B.*, **21**, 1888, p. 3361; D. J. Grgin, *M.*, **27**, 1906, p. 739; A. Richard, *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 131; E. Janetsky et P. E. Verkade, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 1946, p. 691; D. W. Ockenden et K. Schofield, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 612.

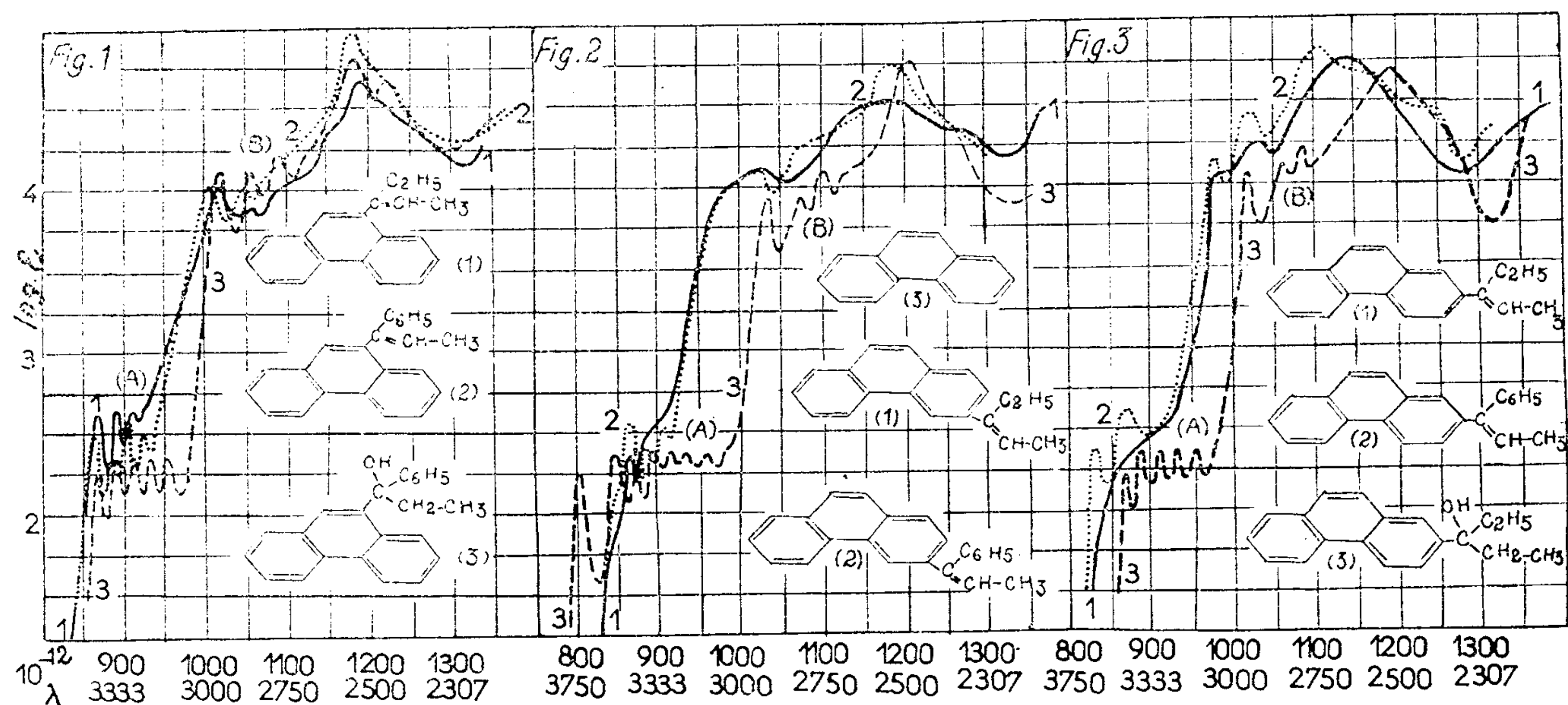
(4) E. Janetsky et J. Lieste, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 1946, p. 912.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens mixtes sur les acylphénanthrènes. Synthèses des alcoylidènephénanthrènes et des carbinols correspondants. Contribution à l'étude spectrographique de ces dérivés.* Note (*) de Mme **Ordibehechte-Ghaznavi-Vadhe**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Synthèse et étude spectrographique de quelques alcoylidènephénanthrènes α-éthylés et α-phénylés, et des carbinols correspondants.

Afin de comparer la réactivité des acylphénanthrènes isomères vis-à-vis du réactif de Grignard et d'apporter une nouvelle contribution à l'étude spectrographique des dérivés du phénanthrène, j'ai étudié la condensation des 9, 3 et 2-propionylphénanthrènes avec les bromures de phényl- et d'éthylmagnésium. Je me suis placée, dans tous les cas, dans les conditions expérimentales les plus favorables pour isoler les carbinols qui doivent prendre naissance lors de la décomposition des complexes magnésiens. Or j'ai constaté que, pour le bromure de phénylmagnésium, seul l'isomère 9 et, pour le bromure d'éthylmagnésium, seul l'isomère 2 donnent des carbinols suffisamment stables. Dans les autres cas, on obtient directement les hydrocarbures non saturés. La déshydratation des carbinols précités, m'a conduite aux hydrocarbures non saturés correspondants.

Après purification convenable des corps obtenus, j'ai pu en mesurer l'absorption et j'ai constaté, comme il était à prévoir, une nette différence entre les courbes des carbinols et celles des hydrocarbures non saturés correspondants. En effet, les carbinols, dont la molécule ne contient pas de groupe non saturé au voisinage immédiat du noyau, présentent une absorption voisine de celle du phénanthrène (*fig.* 2, courbe 3) mais on constate néanmoins la disparition de quelques bandes fines du groupe A (*fig.* 1 et 3, courbes 3).



Comme je l'ai signalé ([1]) l'introduction d'un groupe alcoyle sur les carbones 9, 3 ou 2 du phénanthrène provoque des changements d'absorption très faibles qui n'affectent que certains détails du spectre. Par contre, l'introduction d'un radical alcoylidène sur ces mêmes carbones modifie d'une façon très appréciable l'absorption de ce dernier corps. On remarque en effet un glissement d'une partie de la courbe vers les grandes longueurs d'ondes et une diminution plus ou moins accusée du nombre des bandes fines du groupe A (*fig.* 1, 2 et 3, courbes 2).

La différence d'absorption entre les α-phényl-α-β-propénylphénanthrènes et les α-éthyl-α-β-propénylphénanthrènes est faible. D'une manière générale, et quel que soit le lieu de substitution, les dérivés éthylés présentent une structure fine moins accusée que les dérivés phénylés correspondants et cela pour les deux groupes de bandes A et B.

Cette différence entre les deux séries éthylée et phénylée s'accroît quand on passe des dérivés 9 aux dérivés 3, puis aux dérivés-2 substitués. Le spectre de l'α-éthyl-α-β-propénylphénanthrène (*fig.* 3, courbe 1) ne montre plus aucune bande fine dans la région A. On observe également pour tous les dérivés des légères variations dans l'intensité d'absorption par rapport au phénanthrène.

Partie expérimentale. — α-phényl α-β-propénylphénanthrènes substitués en 9, 3 et 2 — $C_{23}H_{18}$.

Ces hydrocarbures ont été obtenus en condensant le bromure de phénylmagnésium, en solution éthérée, avec les propionylphénanthrènes correspondants. Les complexes magnésiens ont été décomposés et soumis au traitement habituel. Pour les dérivés 3 et 2-substitués, on a obtenu directement les hydrocarbures, seul le dérivé 9 a fourni le carbinol qui a été déshydraté au moyen du sulfate acide de potassium. Ces trois hydrocarbures ont été purifiés par des cristallisations successives dans l'alcool. *Analyses :* calculé % pour les trois isomères : C 93,87; H 6,3. α-phényl 9-propénylphénanthrène, F 143°; trouvé %, C 94,02; H 6,19; α-phényl 3-propénylphénanthrène, F 130°; trouvé %, C 94,34; H 5,75; α-phényl 2-propénylphénanthrène, F 135°; trouvé %, C 93,05; H 6,27; 9-phénanthryl-phényl-éthyl-carbinol, F 164°; calculé %, C 88,46; H 6,41; trouvé %, C 88,36; H 6,49.

Les α-éthyl-α-β propénylphénanthrènes $C_{19}H_{18}$ substitués en 9, 3 et 2 ont été préparés selon le mode opératoire précédent mais en remplaçant le bromure de phényle par le bromure d'éthyle. Ici, seul le dérivé substitué en 2 a donné le carbinol correspondant que nous avons déshydraté. Les dérivés 9 et 3 sont des huiles d'aspect jaunâtre, le dérivé 2 cristallise dans l'alcool. *Analyses :* calculé % pour les trois isomères : C 92,68; H 7,31. α-éthyl-9 propénylphénanthrène, $É_{12}$ 210°; trouvé %, C 93,00; H 7,32; α-éthyl-3-propénylphénanthrène, $É_{5}$ 215°; trouvé %, C 91,55; H 7,35; α-éthyl-2-propénylphénanthrène, F 98°; trouvé %, C 92,73; H 7,35; 2-phénanthryl-α-diéthyl-carbinol, F 95°; calculé %, C 86,36; H 7,57; trouvé %, C 86,55; H 7,60.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1522.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention des l et d amino-3 butyne-1.*

Note de Mme **Andrée Marszak-Fleury**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'amino-3 butyne-1, obtenu par ammonolyse du *p*-toluène sulfonate de butyne-1 *ol*-3 a été dédoublé par l'acide bromo campho sulfonique ainsi que par l'acide tartrique. On a noté une exaltation de pouvoir rotatoire par comparaison avec le produit saturé correspondant.

Les modifications de pouvoir rotatoire apportées par l'introduction d'une liaison non saturée dans une molécule lévogyre ou dextrogyre ont fait l'objet de nombreux travaux et de nombreuses controverses ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Cependant à notre connaissance, il y eut peu d'exemples de dédoublement de composés contenant une fonction non saturée liée directement au carbone asymétrique. Récemment dans la série acétylénique, le méthyl-3 pentyne-1 ol-3 a été séparé en ses inverses optiques par Hickman et J. Kenyon ([5]).

Dans le présent travail, nous avons étudié l'amino-3 butyne-1 : $CH_3CH(NH_2)C\equiv CH$. Le composé saturé correspondant, l'amino-2 butane, $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$ avait été dédoublé par Thomé ([6]) en 1903 ($[\alpha]_D = 7°4$). A partir de la *d*-amine, nous avions obtenu autrefois des amines secondaires à l'état actif ([7]).

Pour préparer l'amino-3 butyne-1, produit nouveau à notre connaissance, nous avons employé une méthode due à G. F. Hennion et E. G. Teach ([8]) qui consiste à effectuer l'ammonolyse d'un halogénure d'alcynyle dans l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium. Nous avons préféré travailler avec le *p*-toluène-sulfonate de butyne-1 ol-3 pour lequel une technique de préparation a été indiquée par O. Schlichting et K. Klager ([9]).

Nous avons ainsi obtenu une base volatile, très hygroscopique, qui nécessite un long séchage sur potasse et plusieurs distillatations pour être obtenue anhydre : É 82°; $n_D^{20°}$ 1,4355; d_{20}^{20} 0,822; R. M. calculé 22,23 %, trouvé 21,9 %. Chlorhydrate F 177° dérivé benzoylé $HC\equiv C\,CH(NHCOC_6H_5)CH_3$ F 122°. L'hydrogénation complète de la base sur nickel Raney a fourni l'amino-2-butane.

Pour dédoubler l'amino-3 butyne-1, nous avons employé en premier lieu l'acide bromo-campho-sulfonique en solution aqueuse.

Après de nombreuses recristallisations du sel, nous avons sélectionné une fraction qui a été décomposée par la lessive de soude, et l'amine libérée entraînée par l'eau. Des mesures faites en solutions aqueuses de 5 à 10 % indiquent, pour l'amine un pouvoir rotatoire compris entre $[\alpha]_D = -22°$ et $[\alpha]_D = -25°$ ($t = 20°$), selon la concentration.

Pour obtenir l'amine active anhydre, nous avons effectué plusieurs distillations sur la potasse; l'échantillon ainsi obtenu, a accusé une déviation $\Delta = -42°56'$ ($t = 20°$) au tube de 1 dm. Le pouvoir rotatoire du produit anhydre serait donc : $[\alpha]_D = -52°2$.

Cette amine anhydre, diluée avec de l'eau à des concentrations de 50 et 30 % indique de nouveau $[\alpha]_D = -25^\circ$.

Nous avons essayé concurremment, de dédoubler l'amino-3 butyne-1 au moyen d'acide tartrique. A cette fin, nous en avons préparé le bitartrate en solution dans l'alcool méthylique et avons abouti à une base dextrogyre.

Nous poursuivons cette étude, mais il nous semble intéressant de noter dès à présent, l'exaltation sensible de la rotation lorsqu'on passe de l'amine saturée à l'amine acétylénique.

(1) HALLER et MARCH, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 316.
(2) WALDEN, *Zeits. phys. Chem.*, 55, 1906, p. 1.
(3) HILDITCH, *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 1.
(4) RUPE, *Liebig Ann.*, 369, 1909, p. 311.
(5) *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2051.
(6) *Ber.*, 36, 1903, p. 582.
(7) FLEURY-LARSONNEAU, *Bull. Soc. Chim.*, (5) 6, 1939, p. 1576.
(8) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1653.
(9) *U.S.A.P.*, 2.340.701.

SÉDIMENTOLOGIE. — *De l'origine des oolithes.*

Note (*) de M. **WLADIMIR D. NESTEROFF**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De nombreux auteurs se sont penchés sur le problème de l'origine des oolithes.

Certains ont proposé une origine physico-chimique. L. Cayeux (1) les assimilait à des simples concrétions. Dans sa récente synthèse sur les Bahamas, Newell (2) les range parmi les produits précipités à partir des eaux chaudes et sursaturées en carbonate de chaux qui entourent ces îles.

Mais d'autres ont invoqué une origine biologique. Dès 1888, Delawaque les considérait comme des algues unicellulaires. Rothletz (3) attribuait les oolithes actuelles du Grand Lac Salé à des sécrétions d'Algues Cyanophycées. Dangeard (4) signalait à Suez des oolithes enveloppées de pellicules de Cyanophycées et concluait à une origine mixte, bio-chimique. Drew, puis Vaughan (5) voyaient dans ces formations le résultat d'une activité bactérienne.

Il était donc intéressant de tenter de résoudre ce problème en appliquant la méthode que j'ai récemment mise au point pour la recherche de l'origine d'un dépôt calcaire (6).

J'ai commencé mes expériences par les oolithes actuelles du Grand Lac Salé. Une décalcification lente avec coloration laisse subsister, dans les cas des oolithes sphériques (7), un très beau substratum organique entourant

un nucléus. Celui-ci est parfois un grain de quartz, mais le plus souvent il se présente sous l'aspect d'une sphère poreuse et insoluble. Les réactions microchimiques semblent indiquer une nature siliceuse pour ces sphères-nucléus. Elles constitueraient le résidu insoluble d'un dépôt intriqué de calcite et probablement de silice.

Quant au substratum organique, il est formé de couches concentriques percées de travées radiales sortant du nucléus. On retrouve dans la matrice protidique qui a servi de support au calcaire de l'oolithe la structure concentrique et radiée que les auteurs ont signalée dans de nombreux calcaires oolithiques. Les oolithes en bâtonnet laissent subsister un nucléus poreux en forme de bâtonnet, entouré d'une mince coque de substratum organique.

Un tel substratum organique permet de conclure sans ambiguïté à *l'origine biologique* des oolithes ([3]) du Grand Lac Salé. Avec Rothpletz ([7]), qui en a trouvé incluses dans des cellules de Croccocacées, j'attribue la formation de ces oolithes aux Cyanophycées. Les oolithes seraient formées par sécrétion interne de CO_3Ca dans les cellules ou syncissiums cellulaires de ces algues. Le processus commencerait par la production d'un nucléus intraformationnel (en CO_3Ca et silice) ou par l'inclusion d'une particule détritique (grain de quartz) qui jouera le rôle de nucléus étranger. Des couches concentriques de CO_3Ca seraient déposées ensuite autour de ces divers nucléus. Les travées radiées de la matrice organique correspondraient à des axes protoplasmiques comparables à ceux des spicules calcaires des Alcyonnaires ou des Éponges ([8]). Ces axes commanderaient la structure du dépôt.

Sommes-nous en droit de généraliser le résultat acquis pour les oolithes du Grand Lac Salé aux divers calcaires des séries géologiques ? J'ai effectué de nombreuses expériences sur les sables et calcaires oolithiques de toutes provenances. En particulier, j'ai étudié les calcaires oolithiques quaternaires des Bahamas, les sables oolithiques sannoisiens de Bonneuil-en-Valois (Bassin parisien), des calcaires oolithiques des séries jurassiques de la France, etc. ([9]). J'ai reconnu dans tous les cas étudiés la présence de substratums organiques, bien que tous ces échantillons soient plus ou moins atteints par des phénomènes de recristallisation, qui, on le sait ([6]), effacent la structure primitive du substratum organique.

Il semble donc qu'on puisse attribuer avec vraisemblance la plupart des grandes formations de calcaires oolithiques des séries géologiques à des Algues (probablement Cyanophycées).

(*) Séance du 13 février 1956.

([1]) *Les Roches Sédimentaires de France. Roches Carbonatées*, Paris, 1935.

([2]) *Geol. Soc. Amer.*, Spe. Pap. 62, 1955, p. 303-316.

(3) *Bot. Centralblatt*, 51, 1892, p. 265.
(4) *Mém. Soc. Linn. Norm.*, 1, 1941, p. 1-111.
(5) *Carnegie Institution of Washington*, Publ. n° 182, 1914, p. 83.
(6) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 220.
(7) Dès 1936, L. Dangeard avait pressenti la signification du substratum (*Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6, p. 242).
(8) Tixier-Durivault, *Ann. Inst. Oceanogr.*, 20, 1940, p. 311-379.
(9) J'ai eu soin d'exclure de ces recherches les pisolithes et oolithes des sources chaudes (Carlsbad) et celles des bouilleurs et chaudières. Ces cas particuliers ne présentent que des convergences de forme avec les oolithes réelles. Leur étude fera l'objet d'un travail ultérieur.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude chimique et minéralogique de quelques sédiments méditerranéens de moyenne et grande profondeur*. Note (*) de Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des matériaux étudiés provenant des environs de Monaco (au large du Musée Océanographique, entre 100 et 1 270 m, et au large de Roquebrune entre 63 et 675 m), de la Méditerranée Centrale (banc Médina aux profondeurs de 128 et 365 m), et des environs du Golfe de Gabès (fosse « Calypso », profondeur 1 720 m), il ressort que la phase argileuse des sédiments traduit une prédominance des apports sur la néogenèse.

Les sédiments de la région de Monaco sont des vases calcaires, gris brun clair (code expolaire) presque dépourvues d'organismes, constituées essentiellement par des grains très fins de calcite et de quartz accompagnés de paillettes argileuses et de rares minéraux lourds trop petits pour être déterminés. Les sédiments constituant le banc Médina sont au contraire très riches en organismes, ce sont des vases gris clair ou brun très pâle, surtout composées de fins débris organogènes, d'un peu de calcite, de quartz fin et de paillettes argileuses. La vase de la fosse « Calypso » contient moins d'organismes, sa couleur est brun très pâle. La teneur en carbonate de chaux de ces matériaux a particulièrement retenu mon attention. L'absence des anions SO_4 et PO_4, ainsi que le dosage du CO_2 exécuté à titre de contrôle dans quelques-uns des échantillons, ayant montré que tout le calcium contenu dans les matériaux étudiés s'y trouvait sous forme de carbonate, c'est par le dosage de cet élément que j'ai déterminé la teneur en CO_3Ca; j'ai utilisé la méthode de précipitation à l'état de sulfate en milieu alcoolique (1) permettant une séparation très satisfaisante du calcium et du magnésium. Les résultats obtenus montrent que, comme il est normal en raison de la solubilité relative du calcaire dans l'eau de mer, la teneur en CO_3Ca diminue au fur et à mesure que la profondeur augmente (ainsi que la distance à la côte dans le cas particulier où celle-ci est calcaire). En particulier, *le long de la radiale du Musée Océanographique de Monaco*,

on constate que *la proportion du carbonate de calcium varie approximativement en sens inverse du logarithme de la profondeur.* Cependant la teneur en calcaire peut varier considérablement d'une région à l'autre, et la vase de la fosse « Calypso » (profondeur 1720 m) est plus calcaire (32 % de CO_3Ca) que les matériaux de Monaco récoltés à des profondeurs bien moins grandes (23 à 30 % entre 1270 et 225 m). Outre le carbonate de calcium qui en constitue environ les 88 à 70/100e, la fraction soluble, dans l'acide chlorhydrique 1/10 bouillant, des sédiments étudiés, renferme du magnésium, sous la forme de carbonate — comme en fait foi le dosage de CO_2 — des hydrates de fer et de l'alumine libre. J'ai dosé ces trois éléments dans quatre échantillons de la radiale du Musée Océanographique de Monaco, récoltés aux profondeurs respectives de : 100, 530, 700 et 1270 m. Pour le dosage du magnésium, j'ai choisi la méthode de précipitation par l'oxine (8-hydroxyquinoléine) ([2]). Le fer a été dosé par colorimétrie avec du sulfocyanure de potassium ([3]). Pour déterminer la teneur en alumine libre, j'ai précipité simultanément le fer et l'alumine en milieu ammoniacal fixé à pH 7,5. En chauffant à 1050° le précipité global après avoir peroxydé le fer par barbottage d'air débarrassé de CO_2, on obtient Fe_2O_3 et Al_2O_3 avec 0,3 % d'eau; le fer étant dosé par ailleurs par colorimétrie, on dose l'aluminium par différence. Aux profondeurs choisies pour cette étude, le fer et l'alumine libre semblent dépendre davantage de conditions locales que des variations de la profondeur elle-même, mais il convient de remarquer l'abondance particulière de l'alumine dans les sédiments profonds : en effet, la proportion de cette dernière (calculée sous forme de diaspore AlO.OH) atteint plusieurs grammes pour-cent (5,5 % à 1270 m) dans les matériaux récoltés au large de Monaco, alors qu'elle restait limitée à quelques décigrammes (0,4 % en moyenne) dans des matériaux de faible profondeur (10-20 m), étudiés antérieurement et provenant de la même région. Cette richesse en alumine libre des sédiments profonds est peut-être due en partie à leur composition essentiellement vaseuse, laquelle admet un pouvoir adsorbant important vis-à-vis des hydrates floculés; en tout cas, l'abondance de l'alumine libre dans les sédiments profonds laisse supposer que la formation éventuelle des minéraux argileux authigéniques est tardive et relève essentiellement de la diagénèse. Le dosage du magnésium montre que, comme le CO_3Ca, et pour les mêmes raisons, le carbonate de magnésium est d'autant moins abondant dans les sédiments que ceux-ci sont plus profonds; toutefois on remarque une remontée brutale de la teneur en CO_3Mg dans le matériel récolté à 1270 m (4,4 % contre 1,88 % à 700 m) : ce phénomène qui intéresse également tous les autres éléments étudiés est peut-être imputable à des courants locaux qui concentreraient en ce point les éléments apportés de régions lointaines.

De l'ensemble de ces dosages il ressort que la fraction soluble (dans

l'acide chlorhydrique) des sédiments étudiés semble être constituée uniquement par les quatre composés suivants : carbonate de calcium, carbonate de magnésium, hydrate de fer et hydrate d'aluminium; en effet, si l'on admet que le fer et l'aluminium se trouvent dans les sédiments sous forme de goethite FeO.OH et de diaspore AlO.OH— forme sous laquelle ces éléments se rencontrent le plus fréquemment dans la nature — on constate que pour la fraction soluble de chacun des échantillons étudiés, la somme des pourcentages de ces quatre constituants est très voisine de 100.

La fraction insoluble dans l'acide chlorhydrique, représentant environ 70 % du sédiment total (à partir de 500 m), se compose essentiellement de quartz très fin ($< 32\ \mu$) et de minéraux argileux. Pour doser ces derniers minéraux j'ai mis au point une nouvelle méthode indiquée par A. Rivière : on détermine la capacité d'échange de bases du sédiment brut débarrassé de la matière organique, puis celle de sa phase argileuse décalcifiée et débarrassée des matières organiques et du quartz $< 32\ \mu$ (par sédimentation); le rapport des capacités trouvées donne la quantité d'argile, tout au moins lorsque les minéraux du groupe kaolinique sont peu abondants. Cette étude a mis en lumière un fait inattendu : *la quantité de minéraux argileux contenus dans les sédiments marins diminue au fur et à mesure que la profondeur augmente.* Un tel résultat peut s'expliquer par le fait que lorsque la profondeur s'accroît la sédimentation se ralentit et permet un entraînement plus facile des éléments phylliteux; il confirme l'origine terrigène dominante de la phase argileuse des sédiments marins.

L'analyse radiocristallographique ([4]) a montré que dans les matériaux profonds de la région de Monaco, la phase argileuse, constituée essentiellement par l'association habituelle kaolino-illitique (avec illite très dominante), comporte une certaine proportion de chlorite qui semble les différencier des sédiments des petits fonds de la même région. Une étude antérieure a montré en effet que ces derniers sont toujours dépourvus de chlorite, ils renferment par contre des proportions variables de montmorillonite, laquelle paraît être le résidu de la dissolution des calcaires continentaux. Les sédiments constituant le banc Médina diffèrent des matériaux de Monaco par une proportion plus importante de kaolinite ainsi que par l'absence de chlorite et de montmorillonite. La phase argileuse de la vase recueillie au fond de la fosse « Calypso » est très caractéristique : *la kaolinite y est nettement prédominante,* tandis que l'illite semble s'y trouver sous sa forme trioctaédrique (absence de la raie 002). Des traces de montmorillonite accompagnent cette association kaolino-illitique à kaolinite dominante.

En mettant en relief la diversité de la composition minéralogique de la phase argileuse des sédiments, ces résultats paraissent montrer une fois de plus la prédominance des apports sur la néogénèse.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) C. Duval, *Traité de micro-analyse*, 1, 1954, p. 342-343.

(2) *Ibib.*, p. 290-292.

(3) G. Charlot et D. Bézier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Masson, 1949, p. 441.

(4) A. Rivière, L. Visse, R. Fridman et S. Vernhet, Extr. *Bull. Groupe Français des Argiles*, nouv. série, 6, n° 1, 1954, p. 14-15.

PÉDOLOGIE. — *Étude comparative de la solubilisation des oxydes de fer d'un sol par les extraits aqueux stériles de litières forestières*. Note de M. **Paul Lossaint**, présentée par M. Raoul Combes.

Les extraits aqueux stériles de litières de 11 espèces forestières sont étudiés au point de vue de leur aptitude à dissoudre les oxydes de fer d'un sol. La libération du fer est plus importante avec les extraits de feuillus qu'avec ceux de résineux. Il existe une bonne corrélation du pouvoir de dissolution avec l'acidité titrable et la présence de substances tanniques.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que les extraits aqueux stériles de litière de charme et de pin silvestre étaient capables de dissoudre des quantités appréciables de fer lorsqu'on les faisait percoler à travers une colonne de terre. Dans le but d'étendre ces observations à d'autres litières d'essences indigènes, nous avons entrepris des expériences avec les feuilles mortes non décomposées de dix espèces d'arbres forestiers et d'un sous-arbrisseau de lande : *Quercus pedunculata* Ehrh., *Q. rubra* L., *Fagus silvatica* L., *Betula verrucosa* Ehrh., *Carpinus betulus* L., *Alnus glutinosa* (L.) Gaert., *Acer platanoides* L., *Abies alba* Mill., *Picea excelsa* (Lamk.) Lk., *Pinus silvestris* L., *Calluna vulgaris* (L.) Hull. Tous les échantillons ont été recueillis immédiatement après la chute des feuilles en automne dans une forêt des environs de Strasbourg, établie sur un substratum sablonneux homogène dont les sols sont du type « brun lessivé » à « podzolique » [2].

Les extraits sont obtenus par macération, pendant 24 h à l'eau froide et 24 h à l'eau chaude, de 20 g de feuilles séchées à l'air et finement broyées. Les deux solutions diluées à 300 cm^3, sont mises séparément en contact pendant une durée de 10 jours avec 100 g d'un horizon B ferrugineux de sol podzolique sableux. Pour éviter toute fermentation au sein du liquide, on lui a ajouté de l'azothydrate de soude (NaN_3) comme stérilisant. Les extraits en contact avec la terre ont été agités périodiquement à l'agitateur mécanique. Les résultats de ces expériences figurent sur le tableau I.

On voit que d'une façon générale les extraits de litière de feuillus sont plus actifs que ceux des résineux; parmi les premiers, ce sont les deux

chênes qui ont le pouvoir de solubilisation le plus élevé. A l'exception du charme et de l'aulne, ce sont les extraits obtenus à chaud qui dissolvent le plus de sesquioxydes.

Nous avons recherché les causes de ces différences de comportement par l'étude de quelques caractères physicochimiques de ces extraits. Ainsi, le tableau II montre que les teneurs en matières hydrosolubles sont très différentes d'une litière à l'autre. Or il n'y a pas de corrélation étroite entre ces chiffres et la quantité totale de fer libérée. On observe cependant que les trois conifères et le hêtre, qui solubilisent le moins de fer, ont la teneur la moins élevée en substances hydrosolubles. Exprimé en fonction de l'unité de poids de ces dernières, le taux de fer libéré par le chêne pédonculé est quatre fois supérieur à celui du pin, comme le montre le tableau I. L'entraînement du fer est donc dû à des différences dans la nature des matières hydrosolubles plutôt qu'à leur concentration. Nous n'avons trouvé aucune corrélation avec le pH des solutions. Par contre, le dosage de l'acidité titrable confirme les premiers résultats que nous avions obtenus avec le charme et le pin : les feuillus, à l'exception du hêtre, ont une acidité titrable beaucoup plus élevée que les résineux (tableau II).

TABLEAU I. — *Fer libéré par les extraits de litières.*

	Chêne pédonculé.	Chêne rouge.	Charme.	Aulne.	Callune.	Bouleau.	Érable.	Hêtre.	Épicéa.	Sapin.	Pin.
Extrait froid (*).	61,5	47	64,5	56,5	35,4	43,1	19,7	25,5	9,6	9,6	9,6
» chaud (*).	80,5	68,5	45,5	41,1	56,7	43,2	43,5	26,3	33,5	25,5	18,3
» total (*).	142	115,5	110	97,6	92,1	86,3	63,2	51,8	43,1	35,1	27,9
Extrait total (**).	8,03	5,14	4,0	3,49	3,54	5,04	2,49	3,92	3,31	3,53	1,93

(*) Milligrammes Fe_2O_3 libéré par les extraits de 100 g de litière.
(**) Milligrammes Fe_2O_3 libéré par 1 g de substances hydrosolubles.

TABLEAU II. — *Caractères physicochimiques des extraits de litières.*

	Aulne.	Charme.	Callune.	Érable.	Chêne rouge.	Chêne pédonculé.	Bouleau.	Pin.	Hêtre.	Épicéa.	Sapin.
Matière hydrosoluble (*) :											
Extrait froid	6,1	10,3	10,5	8,1	3,0	4,8	5,3	6,75	6,84	5,2	4,4
» chaud	22,0	17,3	15,4	12,3	19,5	12,9	11,8	7,65	6,75	7,8	5,5
Total	28,1	27,6	25,9	25,4	22,5	17,7	17,1	14,4	13,6	13,0	9,9
pH extrait froid	5,2	4,1	4,9	4,8	4,7	4,2	5,0	4,1	5,0	3,9	4,8
Acide titrable (**) :											
Extrait froid	15,3	21,0	8,7	13,2	12,0	18,6	12,6	4,8	3,3	4,2	8,25
» chaud	11,7	18,0	5,4	11,4	13,8	15,0	6,9	3,3	1,5	8,1	6,3
Total	27,0	39,0	14,1	24,6	25,8	33,6	19,5	8,1	4,8	12,3	14,55
Tannins	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	0	+	0	0

(*) Grammes pour 100 g de litière séchée à 50°.
(**) Milliéquivalents pour 100 g de litière séchée à 50° (valeurs obtenues par titration des extraits avec NaOH $n/10$ jusqu'à pH 7).

On observe une corrélation positive très nette entre la solubilisation du fer et cette acidité titrable. Le coefficient de corrélation, de 0,857, est hautement significatif [$r = 0{,}599$ pour le seuil de probabilité, $P(x) = 0{,}05$ et 0,753 pour $P(x) = 0{,}01$]. D'autre part, les courbes de titration montrent que les litières de feuillus sont mieux tamponnées que celles de résineux.

Les extraits de conifères et de hêtre, qui solubilisent le moins de fer, ont aussi la couleur la plus claire, ce qui nous a amené à rechercher la présence de tannins dans ces solutions. Nous avons effectivement constaté que par addition d'alun ferrique, ces derniers ne présentaient pas de réaction positive.

En conclusion, on peut donc dire qu'il existe une corrélation positive significative de la solubilisation du fer avec l'acidité titrable et la présence de tannins.

(1) P. LOSSAINT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 187.
(2) P. LOSSAINT, *Ann. Agronom.*, n° 6, 1951, p. 803-817.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique du Soja* (S. hispida *var.* Vilnensis). *Le maltose, fraction importante du stock glucidique extrait des pétioles, des tiges et des racines.* Note de MM. **MARCEL QUILLET** et **DANIEL BOURDON**, présentée par M. Raoul Combes.

A l'époque de la floraison et de la formation des gousses, les pétioles de certaines variétés de Soja ont jusqu'à 45 % de leurs glucides solubles constitués par du maltose. Celui-ci est abondant également dans les tiges. Glucose, fructose, saccharose et un peu d'amidon l'accompagnent; mais on n'a pas trouvé, à cette époque, dans ces organes conducteurs de galactose libre ou combiné.

Les chromatogrammes des extraits de nombreux végétaux attestent la présence de polysaccharides plus ou moins riches en galactose : le raffinose, le stachyose, le verbascose, des tétra, penta, hexa-galactosides (1) et (2). Ces polyosides sont chimiquement constitués par une molécule de saccharose liée par son extrémité glucose à une, deux et jusqu'à six molécules de galactose. Physiologiquement ils se constituent, selon toute vraisemblance, par enrichissement progressif en galactose de la molécule préformée de saccharose : c'est du moins ce que semble suggérer la série des saccharo-galactosides que l'on trouve d'ordinaire associés dans les mêmes extraits. Il se passerait dans ce groupe une polymérisation comparable à celle que l'on rencontre dans les plantes à gluco-fructosides où le saccharose s'enrichit progressivement, mais cette fois par son extrémité fructose, d'une, deux, ..., *n* molécules de fructose.

Le problème physiologique nouveau qui se pose pour ces plantes galactosifères est précisément l'apparition du galactose, outre le fructose et le glucose, produits ordinaires de la photosynthèse. Ce galactose est-il synthétisé dans les organes verts en même temps que le glucose comme le prétendent certains auteurs, et alors chemine-t-il dans les organes conducteurs ? ou dérive-t-il du glucose par une action diastasique secondaire capable de produire l'inversion de l'oxhydrile du carbone-4, et dans ce cas quel est le lieu de cette isomérisation ?

L'étude soigneuse du métabolisme glucidique du Soja nous a semblé pouvoir suggérer un élément de réponse : les limbes de cette plante produisant d'après S. Aronoff ([3]), le raffinose (saccharo-monogalactoside) parmi les premiers produits de la photosynthèse et les graines contenant d'après C. Tanret ([4]) une quantité appréciable de stachyose (saccharo-digalactoside).

Or contrairement à notre attente, en septembre, en fin de floraison, au moment où la plante forme ses graines, les organes conducteurs : pétioles, tiges ne renferment de galactose, en quantité appréciable, ni sous la forme libre, ni sous une forme implicite comme pourrait être, outre les galactosides précités, le mélibiose ou un digalactoside hypothétique.

La chromatographie des extraits déféqués par le sous-acétate de plomb, passés sur des résines échangeuses d'ions et concentrés ne révèle aucune tache qui puisse être interprétée comme produite par l'un quelconque de ces sucres : ni en prenant comme solvant le phénol aqueux qui sépare bien galactose et glucose, ni le butanol acétique et l'eau (4/1/5), ni le mélange pyridine, butanol et eau (2/3/1,5) qui séparent les divers polygalactosides.

Par contre sur ces mêmes chromatogrammes, en plus du glucose, du fructose et du saccharose faciles à identifier, on trouve une tache parfois intense d'un glucide réducteur située au niveau d'un témoin maltose, et qui n'est autre en effet que ce diholoside.

On peut l'isoler, non sans difficulté, du mélange où il se trouve, par fermentation à l'aide d'une levure qui consomme les hexoses et le saccharose sans toucher au maltose : *Saccharomyces marxianus* ([5]).

Le moût convenablement déféqué et purifié, ne donnant plus à la chromatographie que la tache du maltose, est sucré, réducteur et dévie fortement à droite la lumière polarisée : $[\alpha]_D$ voisin de $+ 140^\circ$, chiffre obtenu par le calcul à partir du réducteur formé et pour le produit anhydre.

Ce sucre donne avec la phénylhydrazine, une osazone en larges feuilles groupées en rosettes, très soluble dans l'eau chaude ou dans l'alcool méthylique, fondant au bloc Maquenne vers $+ 200^\circ$ (4e cristallisation).

Son hydrolyse acide est pénible. Elle exige l'action de l'acide sulfurique 1,5 N pendant 2 h au bain-marie bouillant. Elle ne donne que du glucose, dont on a obtenu une glucosazone typique très pure.

A tous ces caractères on reconnaît évidemment le maltose. Cette vérification est complétée par l'hydrolyse enzymatique. Ni la saccharase, ni les galactosidases de levure basse, ni l'émusine n'hydrolysent ce sucre. Il est au contraire très rapidement et complètement hydrolysé par toutes les préparations qui contiennent une maltase active : extrait de mucorinées (*Mucor Delemar*), autolysat de levure de brasserie, takadiastase (Parker et Davis), pancréatine (Choay), etc.

L'indice enzymolytique est dans tous ces cas voisin de l'indice enzymolytique théorique du maltose : + 300, et les chromatogrammes de contrôle montrent la disparition des taches du maltose et son remplacement par du glucose seul.

Il n'y a donc aucun doute sur la présence dans les pétioles et les tiges de cette réserve sucrée qui n'est pas très fréquente dans le règne végétal.

Le taux de ce glucide est important dans les variétés analysées. On en trouve parfois un peu, quoiqu'en quantité moindre dans les racines. Ci-dessous les chiffres correspondant à la variété *Vilnensis* rapportés à 100 g d'organes frais (20 septembre, stade floral avancé).

Organes.	Hexoses libres.	Saccharose.	Maltose.	% du maltose par rapport aux glucides totaux.
Pétioles	0,197	0,262	0,372	45
Tiges	0,465	0,453	0,577	38
Racines	0,198	0,562	0,131	14

(1) H. Herissey, P. Fleury, A. Wickstrom et J. E. Courtois, *Bull. Soc. chim. Biol.*, **36**, 1954, p. 1507.
(2) D. Dupéron, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1817.
(3) S. Aronoff et L. Vernon, *Arch., Biochem. U. S. A.*, **28**, 1950, n° 3, p. 424.
(4) C. Tanret, *Comptes rendus*, **155**, 1912, p. 1526.
(5) E. Fischer et P. Linder, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, **28**, 1895, p. 984.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La sensibilité inégale de* Nectria galligena *et* Neurospora tetrasperma *aux doses élevées d'acides indol-β-acétique serait due à leur capacité différente de synthétiser des corps antagonistes de l'action inhibitrice de l'auxine.* Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'inhibition de la croissance de *N. galligena* due à l'acide indol-β-acétique (AI) peut être annulée par de très faibles doses d'une substance thermostable, cédée par *N. tetrasperma*. *N. galligena* contiendrait des corps moins actifs. Il y a un net parallélisme entre croissance vigoureuse de *N. tetrasperma* et sa capacité à produire davantage un ou plusieurs « métabolites-antiauxines ».

Nous avons appelé ([1]) « métabolites-antiauxines », les corps naturels qui diminuent ou annulent l'inhibition réelle de la croissance provoquée par l'auxine, *sans être eux-mêmes des inhibiteurs*. Les cellules, tissus ou organes qui résisteraient mieux à l'action inhibitrice de l'auxine, contiendraient de tels métabolites à un taux supérieur ou d'une activité anti-auxinique plus élevée que les autres. Il y a là une explication qui, si elle était exacte, permettrait d'écarter certaines des infractions aux concepts auxine-corrélation, auxine-géotropisme, etc.

La croissance linéaire et pondérale de *N. galligena* est inhibée par de faibles doses d'acide indole β-acétique (AI) ([1]), ([2]), celle de *N. tetrasperma* par des doses plus élevées ([3]), ([4]). Pour cela, nous avons cultivé ces organismes dans deux milieux liquides, contenant respectivement les sels minéraux du Knop 1/2 ou de Westergaard et Mitchell (1947), plus 30 g de glucose par litre. Les filaments des cultures âgées de 20 jours, pour *N. galligena* (à cause de sa lente croissance), et de 10 jours pour *N. tetrasperma*, sont ensuite introduits, avant stérilisation, dans les milieux liquides, ou encore, utilisés pour l'obtention à 100° C, 20 mn des extraits hydrosolubles servant pour la préparation des milieux de base gélosés. Complétés par AI, on y ensemence *N. galligena*.

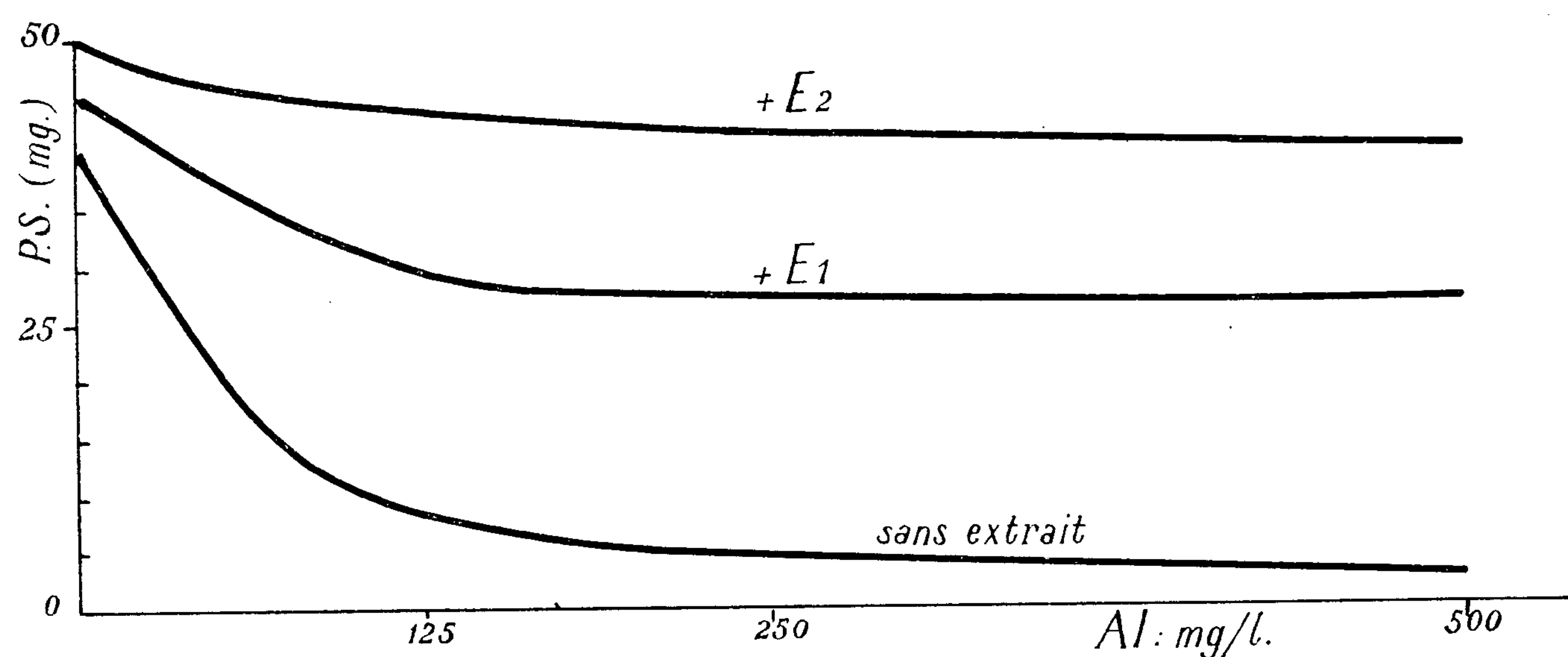
Le tableau donne le comportement du test dans quelques cas caractéristiques.

Poids secs moyens (mg) *de cinq cultures dans des Erlenmeyer de* 300 cm³ *contenant* 30 cm³ *de milieu, déterminés au* 20ᵉ *jour*.

Plus filaments.	Plus extrait.	mg/l d'acide-indol-acétique 0.	125.	250.	500.	Observations.
0	0	20	5	4	2	*Série* I : milieu liquide + 50 mg poids frais de filaments par Erlenmeyer
N. tetrasperma	0	30	35	25	30	
N. galligena	0	40	14	7	5	
0	0	45	7	6	4	*Série* II : milieu solide + extrait de 1,5 g poids frais de filaments par litre
0	*N. tetrasperma*	60	40	45	50	
0	*N. galligena*	55	12	10	6	
0	0	50	20	15	30	*Série* III : comme série II
0	*N. tetrasperma*	80	85	75	82	

Les cas analogues aux séries III sont à éliminer. Le test subit exceptionnellement une sorte d' « adaptation » tardive au AI, comme d'autres micro-organismes et souvent les racines adventives et latérales des végétaux supérieurs. Ceci mis à part, pour le moment, on constate que les extraits, très dilués, de *N. tetrasperma* antagonisent beaucoup mieux que ne le font les extraits de *N. galligena*, l'action inhibitrice de AI, et que l'antagonisme

apparaît comme étant du type sans compétition. Avec les doses utilisées de AI et d'extrait de *N. galligena*, l'antagonisme se montre très faible et on décèle que l'efficacité de l'extrait diminue avec l'augmentation de la dose de AI.



Croissance pondérale de *N. galligena* dans milieux solides au 20e jour. Extrait de 5 g filaments frais de *N. tetrasperma* ajoutés par litre; E_1, extrait provenant des cultures ayant donné environ 20 mg p. s. de filaments/Erlenmeyer; E_2, extrait des cultures dont p. s. dépassait 60 mg.

Mais, en dépit des résultats concordants lors de nombreuses répétitions, quelques exceptions rendaient difficiles des conclusions valables : des extraits équivalents d'un même organisme, provenant de séries de cultures distinctes, montraient parfois des activités inégales. Parmi plusieurs causes envisagées, la seule que nous avons pu retenir, est la croissance relativement exubérante, dans quelques séries, de *N. tetrasperma*.

Les résultats de quatre séries effectuées entre juin et octobre et avec cinq répétitions par concentration et série, sont présentés dans le graphique.

L'ensemble de ces faits pourrait nous aider à mieux comprendre les causes de l'inégale résistance des deux organismes aux fortes doses de AI et, par extension celle des végétaux supérieurs. Ils appuient l'hypothèse que nous formulons ailleurs ([1]), ([5]) et, à certains égards aussi, celle de Boyle ([5]) d'après laquelle le degré de résistance des plantes supérieures dépendrait de la façon dont le corps actif (acide dichlorophénoxyacétique) se combinerait avec leur constituants.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) *Rev. Gén. Bot.*, **61**, 1954, p. 285.
(2) BERDUCOU, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 367.
(3) RICHARDS, *Bot. Gaz.*, **110**, n° 4, 1949, p. 523.
(4) NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 143 et **241**, 1955, p. 1331.
(5) *Congrès Intern. Bot. Paris*, 1954, sect. **11**, p. 184.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la durée de la lumipériode sur la croissance des conidiophores fertiles et l'apparition des zonations chez* Monilia fructicola (*Wint.*) *Rehm.* Note (*) de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Des lumipériodes données accélèrent la croissance des conidiophores fertiles, ceci dans des régions mycéliennes privilégiées : d'où formation de zonations. Il n'y a pas de zonations sous des lumipériodes $\geqq$ 20 h. Cette disparition est alors due à leur coalescence en une masse uniforme de conidiophores, en raison de l'extension progressive des zones privilégiées.

Le champignon a été cultivé dans des tubes en Pyrex de 20 mm de diamètre, contenant 20 cm³ de milieu : extrait aqueux de 200 g de pommes de terre; SO_4Am_2, 1 g; $SO_4Mg, 7 H_2O$, 0,250 g; KH_2PO_3, 0,250 g; glucose, 30 g; gélose, 13 g par litre. Autres conditions constantes : spores d'ensemencement prélevées sur des cultures de cinq jours, — t^o 25° C, taux d'humidité relative, 65-70 %; intensité d'éclairement de 350-400 lx au niveau des tubes de culture; première exposition à la lumière 48 h après le repiquage. Durées d'éclairement appliquées, 0 à 24 h.

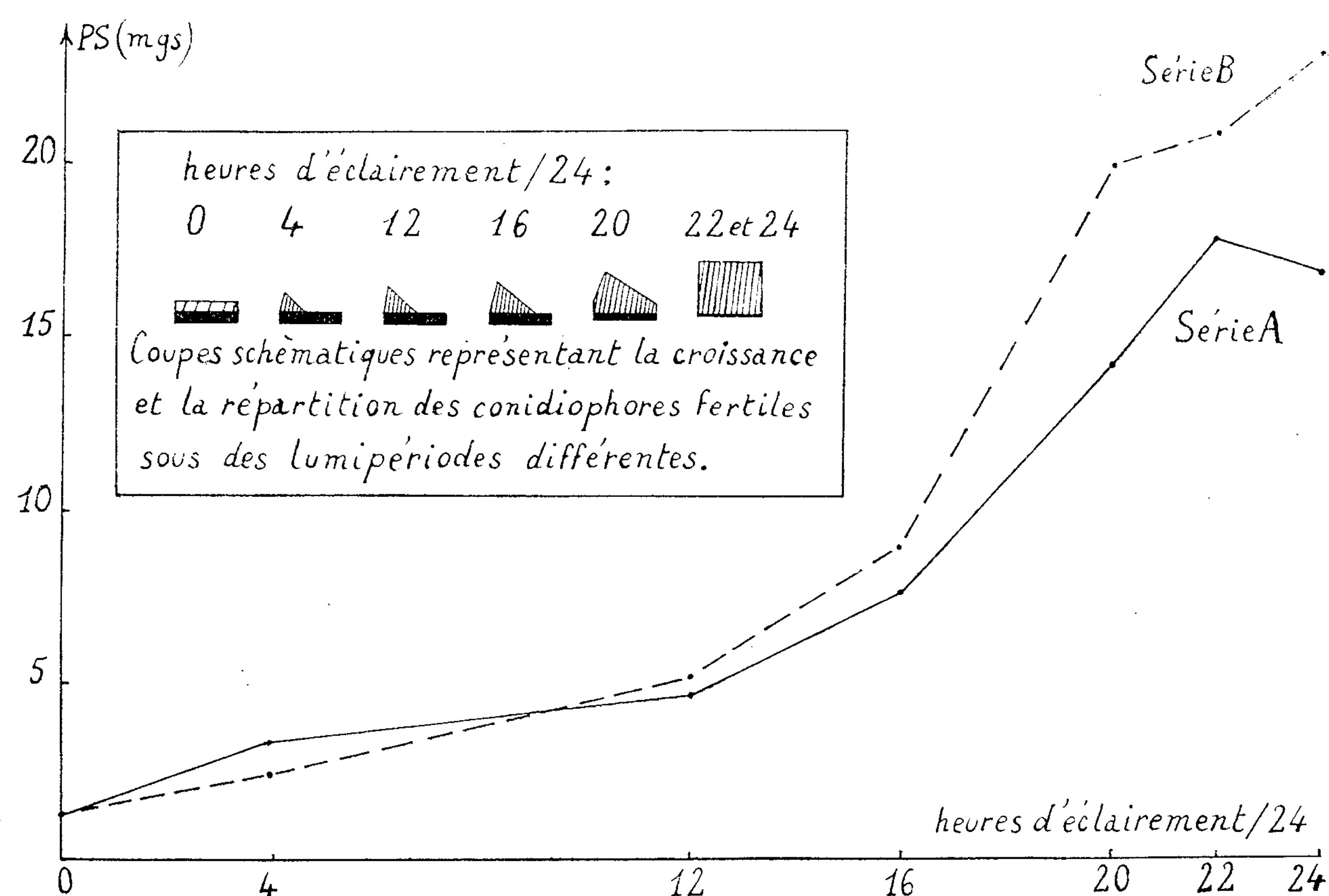
M. fructicola forme de courts conidiophores fertiles à l'obscurité, mais pas de zonations. Celles-ci sont de plus en plus marquées dans les cultures recevant 4, 12, 16 et 20 h de lumière (L) par jour. Dans ce dernier cas, elles commencent à être coalescentes et, pour 22 et 24 h L, un tapis uniforme et continu de longs conidiophores fertiles couvre la surface des filaments ([1]).

Nous avons pensé que la détermination de la croissance pondérale des conidiophores fertiles pourrait donner une indication valable sur le processus qui régit la formation des zonations. La figure 1 montre clairement que la lumipériode accélère la croissance de ces organes. Or l'aspect macroscopique indique que, suivant la durée de l'éclairement, les conidiophores peuvent être uniformément répartis sur toute la surface des cultures, ou seulement localisés à des régions privilégiées.

On pourrait donc admettre que la lumipériode photoactive un processus métabolique impliqué dans la croissance pondérale accélérée des conidiophores fertiles. Ce processus reste localisé à de faibles zones privilégiées pour de courtes lumipériodes. Des régions de plus en plus larges acquièrent cette propriété sous l'effet de durées d'éclairement croissantes. Il leur faut donc une période L plus durable pour synthétiser, au même taux que les précédentes, le métabolite de croissance, ou réaliser le complexe métabolique essentiel.

Nous avons voulu voir aussi si l'action de la lumipériode sur la croissance des conidiophores fertiles était une conséquence de son action possible sur la

croissance totale de l'organisme. Nous savons que la lumipériode exerce un tel effet sur certains champignons (²). Pour cela, nous avons déterminé le poids sec (PS) des conidiophores fertiles, formés sur des surfaces comparables, et le poids sec des filaments qui les supportaient. Le poids total de la matière



Croissance pondérale des conidiophores fertiles de *M. fructicola*, au 7ᵉ jour en fonction de la lumipériode (PS moyen de quatre cultures par cas). Les courbes des séries de culture A et B représentent les types extrêmes de sept répétitions.

vivante élaborée était ensuite calculé. Le tableau montre que le pourcentage des fructifications par rapport au poids sec total évolue, en fonction de la durée des lumipériodes, de la même façon que le poids sec brut des conidiophores. L'augmentation du poids sec total des cultures, sous l'action de périodes de lumière croissantes, n'explique donc pas à elle seule l'accroissement de la masse des fructifications formées. La lumipériode doit accélérer le passage de la forme hyphe mycélienne à la forme conidiophore.

Croissance et rapports des filaments et conidiophores de M. fructicola, *âgés de 7 jours, en fonction de la durée de la lumipériode.* PS *moyen de quatre cultures* (mg).

Heures d'éclairement par jour.	0.	4.	12.	16.	20.	22.	24.
PS filaments	18,3	18,7	19,75	19,5	12	11	6,5
PS fructifications	1,3	2,3	5,25	9	20	21	23,5
PS total	19,6	21	25	28,5	32	32	30
% accroissement :							
PS total	100	107,1	127,5	145,4	163,3	163,3	153
% fructifications :							
PS total	6,6	10,9	21,0	31,5	62,5	65,6	78,3

En résumé, nous pensons, contrairement à M. P. Hall (1933) ([3]), que la lumière provoque la formation des zonations en accélérant le processus de la croissance des conidiophores, au lieu de l'inhiber. C'est sous l'angle de croissance différentielle active des conidiophores que l'on doit envisager l'apparition des zonations.

(*) Séance du 13 février 1956.
([1]) Représentation schématique sommaire dans le haut de la figure 1.
([2]) L. E. HAWKER, *Physiology of Fungi*, 1950, London Univ. Press.
([3]) *Ann. of Bot.*, 47, 1933, p. 538-578.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Action comparée des ultrasons de* 350 *et* 3 000 kc *sur la cyclose des cellules de feuilles d'*Elodea. Note de M. **ROBERT PFIRSCH**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude de l'action des ultrasons de 350 et 3 000 kc sur le pouvoir de cyclose des cellules de feuilles d'*Elodea* montre que cette action est fonction du type de tourbillon engendré par la vibration. Dans le cas des tourbillons dits violents la fréquence de 350 kc est la plus active. Dans le cas de cellules à tourbillons dits faibles, l'action de la fréquence de 3 000 kc est prépondérante.

La différence d'action entre les deux fréquences ultrasonores étudiées, sans manifestations dans l'aspect microscopique des cellules irradiées, apparaît au contraire dans les réactions du pouvoir de cyclose.

L'étude du pouvoir de cyclose a révélé un lien avec les mouvements tourbillonnaires. Nous avons montré ([1]) qu'il est facile de distinguer des *tourbillons violents*, brassant tout le contenu cellulaire, et des *tourbillons faibles*, localisés dans une petite partie de la cellule et n'entraînant que les plus petites inclusions. Les premiers montrent normalement un rapport avec la cavitation : la bulle active est alors visible et ses déplacements entraînent ceux du tourbillon. Toutefois on observe parfois (*Elodea*) des tourbillons violents en milieu dégazé, attribuables sans doute à des bulles non visibles : dans ce cas, les tourbillons sont fixes. Par contre les tourbillons faibles n'ont montré aucun rapport avec la cavitation.

Les expériences ont porté comparativement sur des cellules à tourbillons violents fixes et sur des cellules à tourbillons faibles. Les deux types de tourbillons étant stables, il devient facile de mesurer la durée de l'action ultrasonore et d'observer corrélativement les troubles de la cyclose dans les cellules correspondantes.

Le montage utilisé ([1]) comporte une cuve en laiton dont le fond est formé par une plaque de verre. L'une des parois latérales est remplacée

par une feuille de cellophane contre laquelle est appliqué le quartz. Cet ensemble est placé sur la platine du microscope, la feuille d'*Elodea* est disposée sur le fond de la cuve remplie d'eau. Afin d'éviter l'échauffement durant l'irradiation, l'eau de la cuve est renouvelée de façon continue. Nous avons cherché à obtenir des intensités comparables pour les deux fréquences en mesurant la pression de radiation développée dans la cuve à l'aide d'une balance de torsion.

Les plantes que nous utilisons au cours de ces expériences sont cultivées dans un bac en verre au laboratoire. Durant une période de deux mois les plantes gardent un aspect normal. Nous introduisons dans la cuve d'observation une feuille d'*Elodea* ayant séjourné quatre semaines dans le bac de culture. Le déclenchement de la cyclose est provoqué par l'éclairage du microscope. Nous irradions à la fréquence de 350 kc et observons une cellule présentant un tourbillon violent. Au moment de l'arrêt du générateur le contenu cellulaire ne présente aucune activité, seules les inclusions de petite dimension sont soumises à une agitation rappelant des mouvements browniens. Selon la durée de l'irradiation la cellule reste ainsi au repos durant un temps variable; puis les plastes commencent à se déplacer et reprennent rapidement la vitesse acquise avant l'irradiation. Irradiée à la fréquence de 3 000 kc la cellule se comporte de la même façon, mais le temps d'inhibition de la cyclose varie de manière différente avec le temps d'irradiation. Voici les valeurs relevées pour différents temps d'irradiation :

	Inhibition temporaire	
Temps d'irradiation (mn).	à 350 kc (mn).	à 3 000 kc (mn).
10	5	1,5
20	6	1,5
30	10	2
40	12	2

Nous observons dans les mêmes conditions une cellule présentant un tourbillon faible. Dans ce cas la perturbation n'intéresse qu'une partie limitée du cytoplasme. Au moment de l'irradiation les chloroplastes continuent normalement leur mouvement. Arrivés au voisinage du tourbillon, certains plastes sont bloqués et restent en place, d'autres contournent la région perturbée, très rarement un plaste se trouve entraîné par le tourbillon. L'arrêt de l'irradiation est suivi d'un temps de repos variant avec le temps d'irradiation et la fréquence, puis la cyclose reprend normalement. Les valeurs relevées au cours d'une série d'expériences sont les suivantes :

Temps d'irradiation (mn).	Inhibition temporaire à 350 kc (mn).	Inhibition temporaire à 3 000 kc (mn).
10	1	4,5
20	1	6
30	2	7
40	2	12

La discussion de la valeur de ces chiffres est faite de la façon suivante : chaque mesure de durée d'inhibition est une moyenne de dix mesures. La variabilité se manifeste comme suit : une durée de 1 mn correspond à des mesures variant de 0,5 à 1,4; une durée de 12 mn à des mesures de 10,5 à 12,9. On voit que la précision est difficile à acquérir pour les durées courtes. Malgré cela les mesures d'écarts-types conduisent pour chaque différence entre une inhibition temporaire à 350 kc et la même à 3 000 kc, à des valeurs du paramètre de Student correspondant, eu égard aux effectifs, à des probabilités très faibles, excluant l'éventualité que les chiffres comparés ne soient pas significativement distincts.

La comparaison des tableaux précédents, nous fait apparaître une différence dans l'action des ultrasons, fonction d'une part de la fréquence, d'autre part du type de tourbillon formé dans la cellule. Si la cellule est soumise à des tourbillons violents l'action de la fréquence de 350 kc est plus importante que celle de 3 000 kc. Cette action prédominante de la fréquence relativement basse est en accord avec les expériences réalisées dans d'autres domaines, en particulier pour l'action hémolysante et pour certaines actions chimiques. Dans nos expériences nous constatons en revanche qu'une action inverse a lieu si nous considérons des cellules soumises à des tourbillons faibles : la fréquence de 3 000 kc devient prédominante, l'effet thermique ne peut pas être incriminé.

(1) *Rev. cyt. biol. vég.*, **16**, 1955, p. 407-413.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Lentibulariacées. Développement de l'embryon chez le* Pinguicula leptoceras *Rchb.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon du *Pinguicula leptoceras* se développe conformément au type du *Capsella Bursa-pastoris*, ce qui confirme l'étroite parenté admise généralement entre les Lentibulariacées et les Scrofulariacées. Cette conclusion vient à l'encontre de ce que l'on pensait auparavant du développement de l'embryon dans cette famille, au moins de façon générale, pour avoir voulu utiliser des données incomplètes.

Depuis 1871, année où Kamienski a publié les résultats de ses travaux sur l'embryogénie de l'*Utricularia vulgaris* L. [1], d'assez nombreux chercheurs se sont intéressés au développement de l'embryon chez les Lentibulariacées, mais sans résoudre le problème de façon satisfaisante. En effet, si tout le monde était à peu près d'accord pour penser que les conclusions de Kamienski relevaient du domaine de la fantaisie, ses successeurs ne se sont jamais attachés à suivre avec précision la marche du développement dans une espèce déterminée. Finalement, c'est en se basant sur l'existence de stades proembryonnaires à quatre ou cinq cellules disposées en file, comme en ont figuré Merz [2], Lang [3] et Kausik [4], que Johansen [5] a estimé que le développement de l'embryon, chez les Lentibulariacées, était conforme à la « variation *Polemonium* du type *Chenopodiad* », ce qui revenait à dire que cette famille se séparait nettement des Scrofulariacées et s'apparentait plutôt aux Solanacées.

Cependant, en 1923, Wylie et Yocom [6] dessinaient, avec beaucoup de précision, l'albumen d'une Utriculaire, au sein duquel était représentée une tétrade proembryonnaire en T, appartenant à la catégorie A_2. De telles formes étaient observées une fois de plus, en 1954, chez l'*Utricularia flexuosa* Vahl., par Reayat Khan [4], qui concluait, dès lors, que le développement, dans cette espèce, se rattachait à la « variation *Catalpa* du type *Onagrad* », soit, pour nous, au type du *Capsella-Bursa pastoris*. La conclusion de cet auteur, pour nette qu'elle fut, ne reposait pas sur des observations suffisantes, car il ne lui avait pas été possible de suivre le développement au-delà du stade des octants; l'origine de l'hypophyse tout particulièrement restait à déterminer. En établissant avec la plus grande précision, quelle était la suite des segmentations, depuis le stade unicellulaire jusqu'à la formation du proembryon, chez le *Pinguicula leptoceras*, j'ai été à même d'apporter une solution au problème de l'embryogenèse chez les Lentibulariacées. En définitive, le développement embryonnaire est conforme au sous-archétype du *Capsella* [7].

Chez le *Pinguicula leptoceras*, les blastomères ne conservent pas leur puissance égale de division au-delà de la deuxième génération, caractérisée par une tétrade en T, de la catégorie A_2 (*fig.* 2 à 4). A la troisième génération (*fig.* 5 à 7), le proembryon est au plus heptacellulaire et, à la quatrième génération, il comporte au maximum 15 cellules (*fig.* 11). Les quadrants du proembryon heptacellulaire (*fig.* 7) se segmentent transversalement pour donner quatre octants supérieurs et quatre octants inférieurs (*fig.* 9 à 11). Les octants supérieurs sont à l'origine de la partie cotylée *sensu lato*; les octants inférieurs donnent naissance aux rudiments de la tige hypocotylée et de la racine (*fig.* 12 à 26).

La cellule *d*, fille supérieure de la cellule intermédiaire *m* de la tétrade, produit une hypophyse véritable; elle se divise obliquement (*fig.* 11) et

l'une des cellules-filles prend une paroi qui s'insère, d'une part vers le milieu de la cloison oblique, d'autre part sur celle qui limite inférieurement les octants (*fig.* 15 et 16); par divisions verticales, l'élément isolé vers le haut donne naissance aux quatre initiales de l'écorce au sommet radiculaire

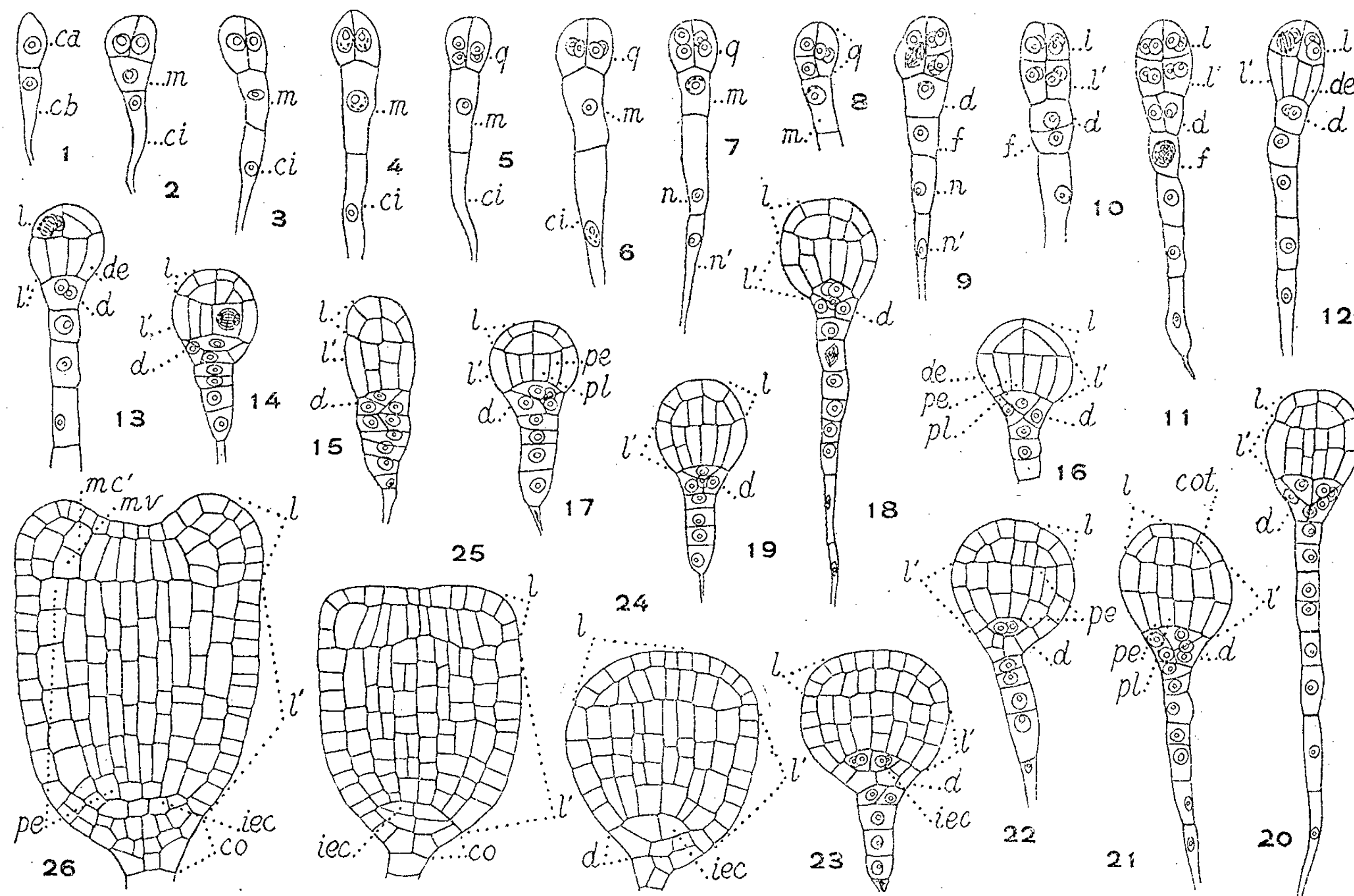


Fig. 1 à 26. — *Pinguicula leptoceras* Rchb. — Les différents stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *q*, quadrants; *m*, et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *l et l'*, octants supérieurs et octants inférieurs; *n* et *n'*, cellule-fille supérieure et cellule-fille inférieure de *ci*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *cot*, cellule-mère du cotylédon; *mc'*, méristème cortical interne du cotylédon; *mv*, méristème vasculaire du cotylédon; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, portion centrale de la coiffe. G = 280.

(*fig.* 23); l'élément qui est séparé vers le bas et la seconde cellule-fille de *d* participent à la construction de l'assise calyptrogène dans sa portion médiane (*fig.* 17 à 26). Le suspenseur *sensu stricto* est long et filamenteux; il provient de la multiplication de la cellule *f*, fille inférieure de *m*, et des éléments issus de la cellule inférieure, *ci*, de la tétrade (*fig.* 20). A partir du moment où le dermatogène se différencie au niveau des octants (*fig.* 12), il est écrasé progressivement, à partir de sa base, par les cellules de l'albumen (*fig.* 15 à 19).

Le développement de l'embryon, chez cette Lentibulariacée, contrairement à ce qui se passe apparemment chez les autres représentants de la famille, est particulièrement schématique et rares sont les anomalies qui ont été observées. Elles sont d'ailleurs secondaires, par exemple celle que

j'ai figurée en 8, où deux des quadrants sont obtenus par division horizontale et non verticale des deux cellules de l'étage apical de la tétrade, par exemple encore, dans le cas où les cellules circumaxiales, isolées au niveau des octants inférieurs par la différenciation du dermatogène, se sont cloisonnées transversalement (*fig.* 15), au lieu de prendre des parois longitudinales, séparant d'emblée le périblème et le plérome (*fig.* 14).

Ces observations revêtent une grande importance en raison des questions de taxinomie qu'elles permettent d'élucider. Elles confirment le bien-fondé de l'emplacement généralement attribué aux Lentibulariacées. La famille est voisine indubitablement des Scrofulariacées, ne présente aucun rapport commun avec les Solanacées, se sépare également des Primulacées auxquelles on l'a parfois apparentée en raison d'un mode commun de placentation.

Ces conclusions inattendues appellent également d'autres remarques. Ayant affaire à des résultats aussi contradictoires, aussi imprécis que ceux dont nous disposions, nous n'aurions jamais dû essayer, Johansen (5) et moi-même (8), de les utiliser, comme nous l'avons fait, pour tenter de nous faire une opinion sur le développement réel de l'embryon. Les formes à quatre cellules superposées pouvaient fort bien être de fausses tétrades, trois de leurs éléments provenaient de la cellule basale et un seulement de la cellule apicale du proembryon bicellulaire; or, on assiste précisément, chez beaucoup de Lentibulariacées, à une accélération très nette de la différenciation au niveau des éléments issus de la cellule basale, même à des stades beaucoup plus avancés de l'embryogenèse. En utilisant des données incomplètes, on aboutit ainsi trop souvent à de fausses conclusions qui sont de nature à égarer les observateurs et à nuire au progrès de la recherche.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) *Bot. Zeitung*, 35, 1877, p. 761-776.

(2) *Flora*, 84, 1897, p. 69-87.

(3) *Flora*, 88, 1901, p. 149-205.

(4) *Beih. bot. Centralb.*, 58 A, 1938, p. 365-378.

(5) *Plant Embryology. Embryogeny of the Spermatophyta*, Chronica botanica C°, 1950.

(6) *Phytomorphology*, 4, 1954, p. 80-117.

(7) R. Souèges, *Embryogénie et classification.* 3e fasc. (partie spéciale) : *Première période de système*, Paris, 1948.

(8) P. Crété, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 11e série, 12, 1951, p. 131-191.

MYCOLOGIE. — *Répartition verticale des Champignons microscopiques dans un sol de daya.* Note de M[me] **Jacqueline Nicot**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une Note précédente [1], nous avons exposé sommairement la composition de la microflore fongique à la surface du sol en zone désertique, dans la région de Beni-Abbès (Sud Oranais). Cette population microscopique est particulièrement homogène et constante dans le sable limoneux des dayas; elle est caractérisée par la prédominance très nette des espèces fortement pigmentées : Dématiées dictyo- et phragmosporées, Sphéropsidales, mycéliums stériles à chlamydospores, qui constituent un groupe biologique parfaitement adapté aux conditions rigoureuses du climat désertique. Elle est, nous l'avons dit, localisée dans les premiers centimètres du sol de couverture, et s'appauvrit très rapidement en profondeur. L'analyse d'échantillons multiples prélevés à diverses reprises dans les dayas de l'extrémité sud-orientale de la Hammada du Guir nous permet d'apporter quelques précisions sur la distribution verticale de la microflore fongique de ces sols.

Les observations les plus précises et les plus caractéristiques ont été faites entre novembre 1954 et décembre 1955 dans une daya dite « du kilomètre 22 », au Nord de Beni-Abbès, en bordure de la piste de Colomb-Béchar. C'est une cuvette de faible profondeur, qui présente successivement en coupe verticale : une couche superficielle de sable mobile, irrégulière, de 1 à 5 cm d'épaisseur; 25 à 40 cm de sable limoneux rougeâtre; puis les cailloux de la dalle hamadienne enrobés de limon; la dalle silico-calcaire elle-même est atteinte vers 50 cm de profondeur. En dehors des périodes pluvieuses, la teneur en eau libre de ce sol est pratiquement nulle. La végétation phanérogamique est essentiellement la « pseudo-steppe » broussailleuse dominée par *Zilla macroptera* et *Anvillea radiata*.

Composition de la mycoflore à divers niveaux. — Des prises de sol ont été faites simultanément à des profondeurs croissantes : en surface; sous la surface, à la limite supérieure de la couche limoneuse; à 10 cm de profondeur; puis de 10 cm en 10 cm jusqu'à la dalle rocheuse. Ensemencés sur milieux nutritifs en boîtes de Petri, ces échantillons fournissent des cultures mixtes de moisissures qui reflètent la population globale du sol examiné, spores dormantes aussi bien que mycéliums actifs. Les prélèvements multiples de mars et de novembre 1955 ont été faits en sol sec. Les observations sont alors remarquablement concordantes :

1° En surface et sous surface, on observe la même profusion des espèces sombres déjà signalées, accompagnées de *Fusarium roseum*, *Myrothecium verrucaria* et, de façon moins constante, de Mucorinées et d'Ascomycètes;

moins fréquemment encore, de quelques colonies de *Penicillium* et d'*Aspergillus*.

2° A 10 cm, l'appauvrissement de la flore est brutal, l'aspect des boîtes ensemencées radicalement différent. Une espèce domine très nettement, parfois même exclusivement : l'*Aspergillus fumigatus*, accompagné tout au plus de *Penicillium*.

3° Plus profondément, la flore s'amenuise encore; les colonies, toujours des *Penicillium* et *Aspergillus*, sont peu nombreuses, mais les espèces plus variées. A 30 cm l'*Aspergillus fumigatus* a pratiquement disparu, et l'organisme dominant est un *Penicillium* ascosporé, *P. ægyptiacum* v. Beyma. Parmi les espèces les plus caractéristiques, notons encore les *Penicillium* biverticillés de la série *purpurogenum*, qu'on observe fréquemment à partir de 10 cm et les *Aspergillus candidus* et *sulphureus*, qu'on ne trouve qu'aux niveaux les plus profonds.

4° Enfin, au contact du soubassement rocheux, nous avons assez souvent constaté un enrichissement notable de la population microfongique, par le mélange d'espèces caractéristiques des sols profonds : *Penicillium* et *Aspergillus*, et d'organismes propres à la surface : Dématiées, Sphéropsidales, *Fusarium*. Nous ne tenterons pas d'interpréter ce fait, avant que des observations plus nombreuses n'aient permis de le généraliser.

Modifications consécutives à la pluie. — En décembre 1955, des pluies d'une intensité exceptionnelle ont eu pour effet de mouiller le sol des dayas sur une épaisseur d'une quarantaine de centimètres. Les échantillons prélevés à cette époque mettent en évidence un bouleversement des niveaux floristiques, déjà observé l'année précédente dans des circonstances moins favorables, et particulièrement sensible au voisinage de la surface. *Aspergillus fumigatus* domine cette fois dans les prélèvements superficiels, alors qu'au niveau de 10 cm la flore s'est fortement enrichie en formes dématiées. Plus bas, on retrouve les espèces caractéristiques : *Penicillium ægyptiacum*, *Aspergillus*, mais plus abondantes et confusément mêlées à des éléments de surface. Il semble qu'il y ait eu double migration : de la microflore de surface vers les couches profondes, et d'*Aspergillus fumigatus* vers la surface.

Conclusions. — La mycoflore autochtone végétant dans l'épaisseur du sol des dayas semble donc constituée essentiellement par des *Aspergillus* et *Penicillium* qui se répartissent en « étages » de végétation suivant les exigences propres à leur physiologie. Particulièrement typique est l'étage à *A. fumigatus*, qui se maintient habituellement à une profondeur à peu près constante (10 cm), mais qui, à la faveur de l'abaissement de température et de l'augmentation du taux d'humidité amenés par la pluie, peut coloniser très rapidement les couches superficielles du sol. La mycoflore de surface présente des caractères très différents. C'est une zone de sporulation intense

et un foyer de dispersion efficace. En période de pluie, les spores sont entraînées dans la profondeur du sol où leur végétation se superpose à celle des éléments autochtones. Plus généralement, elles sont dispersées par le vent et colonisent tous les « microsols » constitués par l'accumulation de sable et de poussières à l'abri des moindres obstacles, creux de rochers, touffes d'*Anabasis* du reg. Le rôle prépondérant de la dispersion éolienne explique la relative uniformité de la population microscopique de surface dans des habitats très divers.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2082.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les mucilages élaborés par les Floridées d'eau douce :* Lamenea, Tuomeya, Batrachospermum, Thorea. Note de M. **Jean Augier**, présentée par M. Raoul Combes.

Lemanea fucina renferme des mucilages riches en galactose, qui cristallise des hydrolysats sous la forme *dl*. On y trouve aussi du xylose et d'autres sucres, notamment le mannose. A cette algue sont comparés *Lemanea nodosa* et trois autres Floridées. Galactose et xylose y existent, en proportions différentes; on rencontre encore ces sucres dans *Thorea*, remarquable par sa richesse en mannose.

Les recherches précédemment effectuées sur les mucilages des *Lemanea, Batrachospermum, Thorea*, datent de plus de vingt ans (1). Les données anciennes peuvent aujourd'hui recevoir d'importants compléments et subir quelques retouches, grâce aux progrès réalisés dans la purification et l'analyse des sucres.

Le sous-genre *Sacheria* Ketel et Atkinson du genre *Lemanea* Bory a retenu spécialement l'attention. Un abondant matériel fut récolté dans les eaux calcaires de la Jonte, à proximité de son embouchure dans le Tarn; il s'agit de *L. fucina* Bory, autant qu'on puisse reconnaître cette espèce en fin de juillet, date où la localité fut remarquée par la Société botanique de France, au cours de sa Session extraordinaire de 1952. L'expérience type porte sur un lot de 500 g de plantes fraîches, qui est d'abord débarrassé des sucres solubles dans l'alcool fort, puis subit trois traitements successifs : épuisement des thalles entiers par l'eau bouillante (extrait n° 1); épuisement, par le même solvant, des thalles découpés en fragments de 1 à 2 mm — cette opération permet de libérer la gelée intérieure et les carposporocystes — (extrait n° 2); épuisement des fragments par la potasse bouillante à 1 % (n° 3). Le glycogène n'est pas entraîné, en général, si l'on écarte les carposporocystes par décantation, au cours de la deuxième série de traitements.

Sans insister sur les propriétés optiques, déjà connues, particulières à chaque extrait, notons que leurs hydrolysats ont tous en commun deux caractères essentiels :

1° La présence de *galactose* en quantité importante — la moitié environ du réducteur total, vu le poids d'acide mucique formé par oxydation. Ce sucre est présent par ses deux énantiomorphes *d* et *l*, en proportion voulue pour que le *dl* galactose apparaisse facilement et en abondance, au début au moins de la cristallisation; les prismes courts, groupés en sphérocristaux mamelonnés, fondent sur le bloc à 168°. Leur solution, optiquement inactive, donne une hydrazone en petites aiguilles ou en tables F 161-162°, et peut fermenter pour moitié sous l'action de la levure de boulangerie : le *l*-galactose resté seul cristallise dans l'alcool ($[\alpha]_D$ — 81).

2° La présence de *xylose*, donnant en abondance son osazone soluble à chaud, mélangée aux deux osazones du galactose. Le xylose n'a pu être séparé à l'état de pureté, mais on le distingue avec certitude grâce à des chromatogrammes, utilisant comme entraîneur le mélange butanol-éthanol-eau ou bien le phénol saturé d'eau.

En outre, les hydrolysats des divers extraits présentent quelques singularités :

L'extrait n° 2 contient du *mannose*; décelé par son hydrazone, qui se sépare aisément de la *dl*-galactosehydrazone plus soluble, il apparaît aussi par chromatographie; il est moins abondant que les sucres précités. On retrouve du mannose dans l'extrait n° 1; il paraît absent de l'extrait n° 3.

Seul l'extrait n° 1 semble renfermer de l'arabinose, qu'on attendait beaucoup plus abondant d'après les indications de la phénylhydrazine (*loc. cit.*). On voit, il est vrai, sur le chromatogramme une tache peu intense, alignée sur celle qui correspond à un témoin de ribose, et colorée également en rose par le phtalate d'aniline; sans pouvoir encore interpréter cette tache avec certitude, il faut au moins noter qu'elle ne fait défaut pour aucune des espèces étudiées dans cette Note.

En résumé, les divers extraits de *Sacheria* ont, de l'un à l'autre, une composition qualitative peu différente, sauf que la gelée intérieure, élaborée par les gonimoblastes, est spécialement riche en mannose. Sur cette dernière on a déterminé la teneur en SO_4, qui est relativement faible, environ 1 % du mucilage sec.

Par la présence des deux isomères du galactose et celle du xylose dans les mucilages, *Sacheria* se rapproche de beaucoup de Floridées marines; elle s'en écarte par la forte proportion de galactose lévogyre; ce caractère, joint à l'existence du mannose satellite, évoquerait plutôt le chimisme de certaines Bangiées : une étude ancienne sur *Porphyra laciniata* y décelait

en effet, par leurs dérivés hydraziniques, le *dl*-galactose, le mannose, un pentose ([2]).

Lemanea nodosa Kütz. a fait l'objet d'une analyse conduite comme la précédente. Les sucres principaux sont les mêmes, mais la *dl*-galactose-hydrazone ne se forme qu'en petite quantité, et la cristallisation dans l'alcool commence par celle du *d*-galactose assez abondant. Le mannose n'a pas été retrouvé.

Trois autres algues furent plus sommairement étudiées, les sucres étant seulement recherchés au moyen de la phénylhydrazine et de chromatogrammes; ce sont *Tuomeya fluviatilis* Harvey, objet d'une courte Note récente ([3]), *Batrachospermum moniliforme* Roth, *Thorea ramosissima* Bory. On trouve encore que le mucilage des deux premières est riche en galactose et en xylose, mais on n'y décèle pas de mannose et l'on n'obtient pas la *dl*-galactose hydrazone. A l'inverse, *Thorea* est très riche en mannose, sans être exempte cependant d'un peu de galactose et de xylose; malgré ses caractères aberrants cette algue conserve donc le chimisme généralement répandu dans les Némalionales.

([1]) J. Augier, *Thèse*, Paris, 1934.
([2]) Kintaro Oshima et B. Tollens, *Ber.*, 34, 1901, p. 1422.
([3]) J. Augier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 87.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les relations entre les différences des vitesses de croissance des organes et l'évolution de leur teneur en composés lipidiques au cours de la croissance du Lapin.* Note de M. **Josef Hrachovec**, présentée par M. Léon Binet.

La teneur en phosphore lipidique et en cholestérol libre pour 100 g de tissu frais augmente au cours de la croissance d'une façon régulière et sans discontinuités appréappréciables, pour atteindre chez l'adulte des valeurs qui, dans certains organes, sont 2 à 5 fois plus élevées que celles de l'embryon. Ces teneurs sont d'autant plus élevées que la vitesse de croissance de l'organe respectif est plus rapide.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les poids relatifs des divers organes et tissus présentent un maximum se situant à une époque de vie différente pour chaque organe, alors que les courbes des poids absolus de ces organes sont des courbes de croissance en S, asymétriques, tout à fait superposables à la courbe de croissance de l'animal. Nous avons également observé que l'époque à laquelle le poids relatif des divers organes atteignait leur valeur maxima variait suivant les organes.

Ces maxima sont dus aux différences existant entre les vitesses de croissance

des divers organes ([2]); les organes dont le poids absolu s'approche le plus rapidement du poids adulte limite et dont le poids relatif est maximum à une époque embryonnaire précoce, s'opposent aux tissus dont le poids absolu s'accroît lentement et dont le poids relatif n'atteint son maximum qu'à l'âge adulte.

L'étude simultanée des modifications de la teneur de ces divers organes et tissus en différents composés chimiques a montré que les différences entre les vitesses de croissance de ces organes peuvent être rapprochées de l'évolution de leurs teneurs en divers composés lipidiques, plus particulièrement en phosphore lipidique et en cholestérol libre, dans 100 g de poids frais des organes respectifs.

Les analyses ont porté sur le cerveau, le foie, les poumons, les reins, l'estomac, le muscle et le tissu adipeux périrénal des lapins, depuis le 19e jour de la vie embryonnaire jusqu'au 620e jour. Les lipides ont été extraits par l'alcool bouillant suivant la méthode de Kumagawa; dans l'extrait, repris par le benzène, le phosphore lipidique a été dosé par molybdomanganimétrie et le cholestérol libre par pesée du complexe de digitonine. L'expression logarithmique du temps permet de représenter, sur une même figure, l'ensemble des résultats concernant chacun des divers organes.

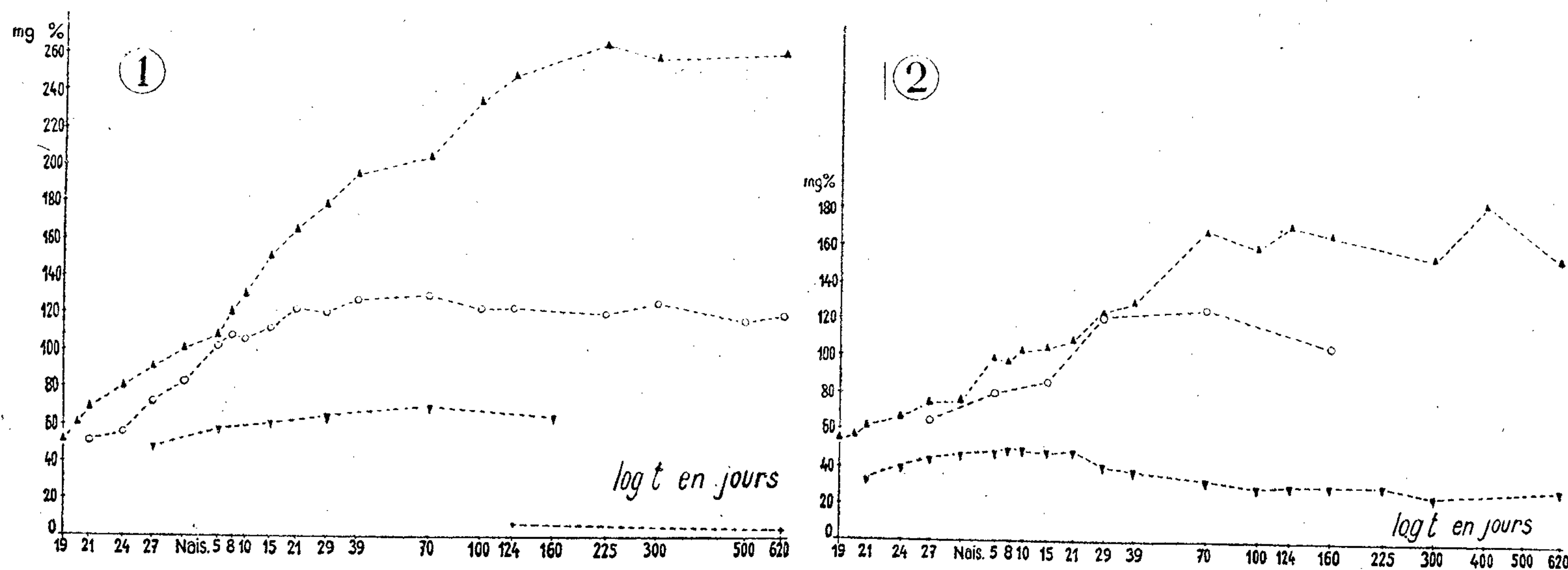
Sur les figures 1 et 2, on voit, dans un cas extrême comme celui du cerveau, que la teneur en *phosphore lipidique*, très basse au 19e jour de la vie embryonnaire (52 mg pour 100 g de cerveau frais) s'élève d'une façon continue jusqu'à l'âge adulte (263 mg % au 620e jour); dans le muscle au contraire, la teneur en phosphore lipidique, présentant des valeurs relativement basses au 21e jour de la vie embryonnaire (43 mg pour 100 g de muscle frais), augmente jusqu'à un maximum (48 à 50 mg % entre la première et la troisième semaine après la naissance), pour diminuer ensuite jusqu'à l'âge adulte (28 à 32 mg %). Dans les autres organes (foie, poumons, reins, estomac), on trouve des évolutions intermédiaires.

Si maintenant nous classons ces organes suivant leur teneur en phosphore lipidique pour 100 g de poids frais à l'âge adulte, soit : 250 à 270 mg % pour le cerveau, 150 à 170 mg % pour le foie, 120 à 130 mg % pour les poumons, 100 à 110 mg % pour les reins, 60 à 70 mg % pour l'estomac, 28 à 32 mg % pour le muscle et 5 à 7 mg % pour le tissu adipeux périrénal, nous retrouvons l'ordre dans lequel nous classions ces organes et tissus d'après la période à laquelle leur poids relatif est maximum ([1]).

Il en est de même avec l'évolution des teneurs en *cholestérol libre* dans ces mêmes organes et tissus (*fig.* 3 et 4) : dans le cerveau, la teneur de ce composé qui est de 280 mg pour 100 g de poids frais au 19e jour de la vie embryonnaire, monte constamment jusqu'à l'âge adulte (2,6 g % au 620e jour). Dans le muscle cette teneur, qui est de 140 mg % au 21e jour de la vie embryonnaire, monte à 165 mg % au moment de la naissance, se maintient à cette valeur à peu près

une semaine et diminue ensuite jusqu'aux valeurs de l'âge adulte (55 à 60 mg %).

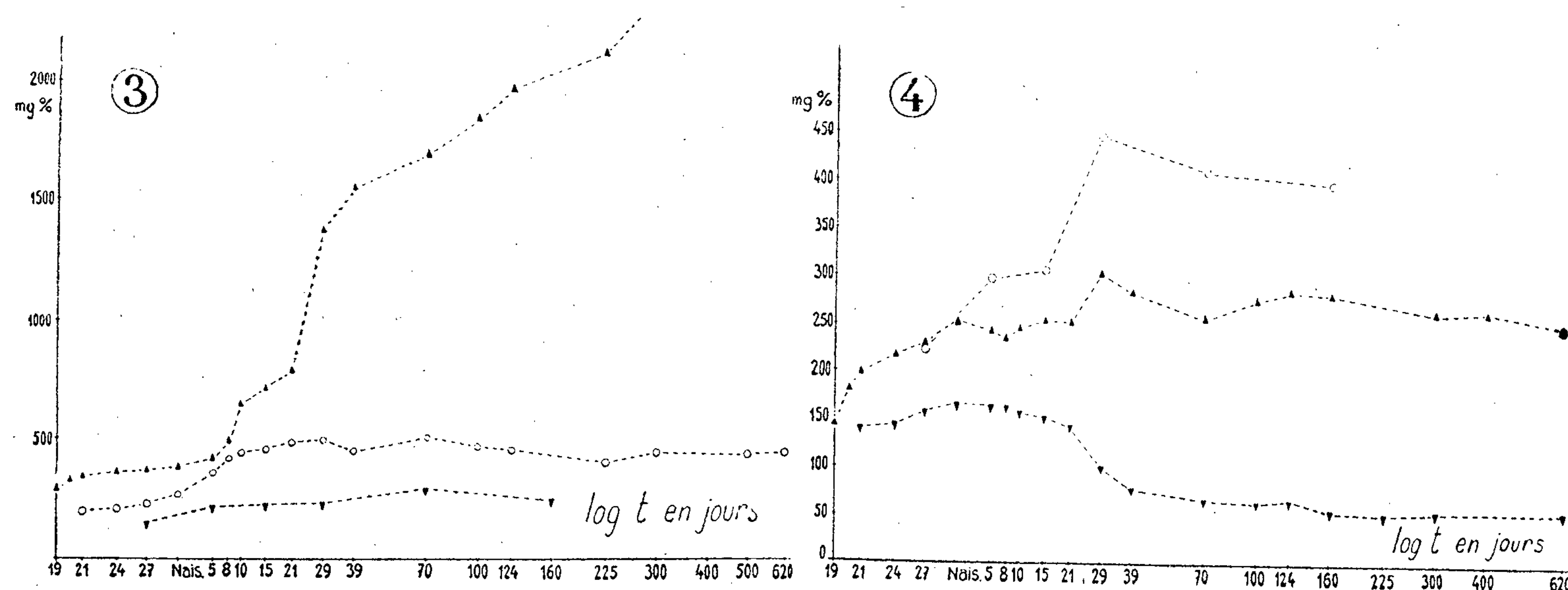
Dans les autres organes, (foie, poumons, reins, estomac), la teneur en cholestérol libre présente des évolutions intermédiaires et, lorsque nous comparons ces teneurs à l'âge adulte, soit 2 400 à 2 600 mg % pour le cerveau, 420 à 480 mg %



Évolution de la teneur en *phosphore lipidique*, exprimée en milligrammes pour 100 g de poids frais :

Fig. 1. — Dans le cerveau (▲), les poumons (O), l'estomac (▼) et le tissu adipeux périrénal (+).

Fig. 2. — Dans le foie (▲), les reins (O) et le muscle (▼).



Évolution de la teneur en *cholestérol libre*, exprimée en milligrammes pour 100 g de poids frais :

Fig. 3. — Dans le cerveau (▲), les poumons (O) et l'estomac (▼).

Fig. 4. — Dans le foie (▲), les reins (O) et le muscle (▼).

pour les poumons, 400 à 440 mg % pour les reins, 240 à 280 mg % pour l'estomac, 55 à 60 mg % pour le muscle et moins encore pour le tissu adipeux périrénal, nous retrouvons de nouveau le même ordre de classement des organes, comme dans le cas des teneurs en phosphore lipidique. Cependant, dans le

cas du foie la teneur en cholestérol libre n'atteint qu'une valeur de 250 à 290 mg %.

La possibilité de classer les organes dans un ordre qui reste le même, que l'on considère les différences de leurs vitesses de croissance ou celles de l'évolution de leur teneur en phosphore lipidique ou en cholestérol libre, nous fournit une base rationnelle pour une étude comparative de l'évolution des teneurs en d'autres composés lipidiques, de même qu'en protéines et d'autres composés tissulaires dans les différents organes et tissus au cours de la croissance et du vieillissement de l'animal.

(1) J. Hrachovec, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 171.
(2) J. Hrachovec, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 299.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action comparative de la cortisone et de l'hormone corticotrope (A. C. T. H.) sur la croissance du rat nouveau-né.* Note (*) de Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection de 1,25 mg de cortisone tous les deux jours aux rats nouveau-nés inhibe la croissance. Administrées, tous les deux jours, des doses « équivalentes » de ACTH (0,8 U. I.) sont compatibles avec un développement normal. L'hormone corticotrope ralentit la croissance lorsqu'elle est administrée tous les jours.

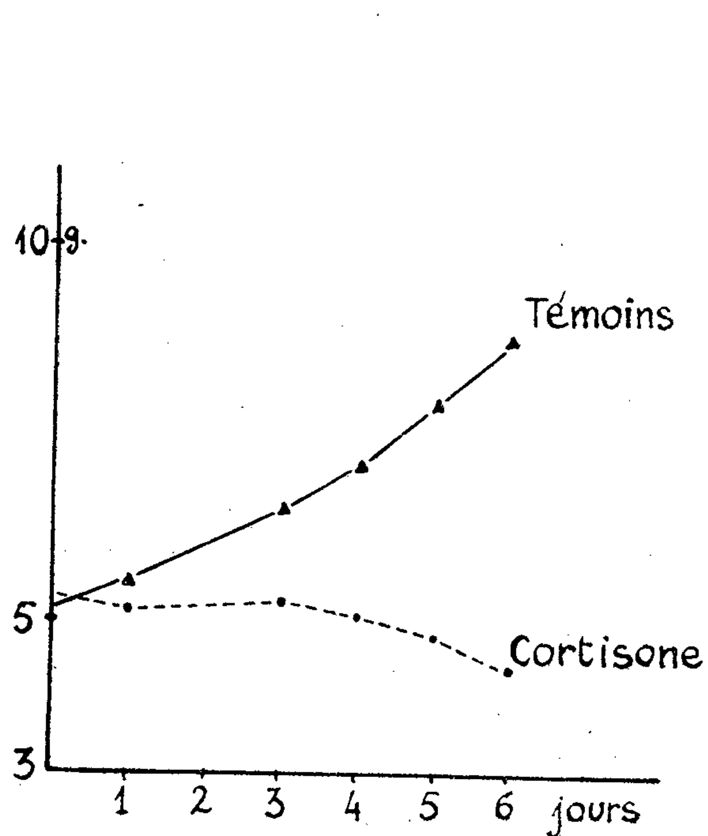
L'administration de cortisone à la ratte gestante perturbe peu le développement fœtal (1) : le poids des nouveau-nés est de 10 % seulement inférieur à la normale. La croissance post-natale est par contre fortement inhibée. Un fort pourcentage de ces rats meurt au cours des trois premiers jours et la survie ne dépasse pas 12 à 18 jours.

Des expériences complémentaires (2) indiquent que l'inhibition de la croissance post-natale est en grande partie imputable à la perturbation de l'allaitement. En effet, l'administration de cortisone à des mères allaitantes inhibe également le développement des nouveau-nés.

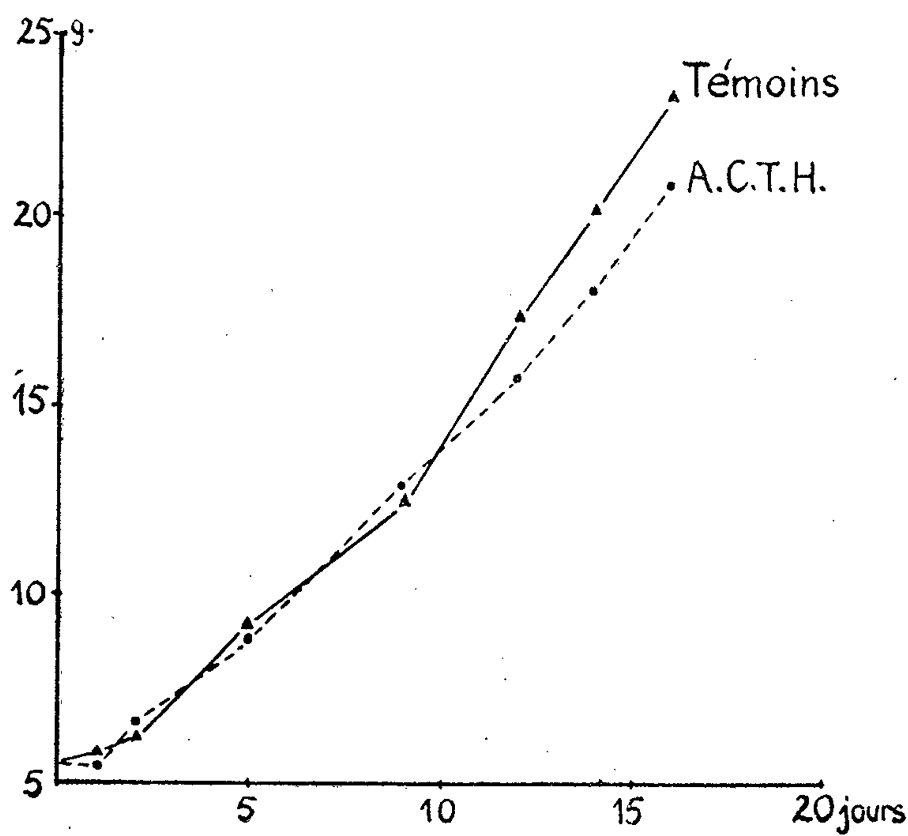
Aussi en vue de déterminer si cette inhibition de la croissance était due aux modifications du lait maternel ou à l'action propre de la cortisone, des portées de rattes normales ont été divisées dès la naissance en deux lots. Un des lots a été traité par la cortisone, l'autre a servi de témoin, les deux groupes étant allaités par la même mère. L'action de la cortisone a été par la suite comparée à celle de l'hormone corticotrope dans les mêmes conditions expérimentales.

L'acétate de cortisone a été injecté par voie souscutanée tous les deux jours à la dose de 1,25 mg; l'hormone corticotrope a été injectée dans une première série à la dose de 0,8 U. I. tous les deux jours et dans une

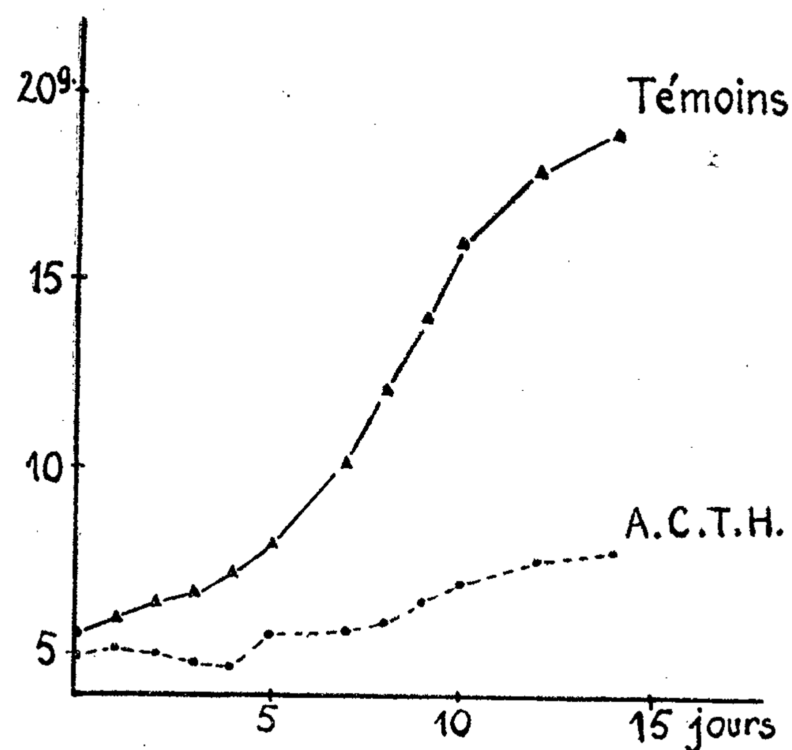
deuxième à la même dose tous les jours. La dose de ACTH a été choisie en tenant compte des « équivalences thérapeutiques » selon lesquelles l'U.I. de ACTH correspondrait à 2,5 mg de cortisone. En raison de la destruction plus rapide de l'ACTH, cette hormone a été administrée à dose légèrement supérieure à l'équivalence thérapeutique.



Graphique I.



Graphique II.



Graphique III.

Comme l'indique le graphique I, la cortisone s'avère extrêmement nocive pour le nouveau-né; la croissance est pratiquement inhibée. La majorité des animaux ne résiste que 4 jours et au cours des cinq expériences successives la survie maxima de ces rattes n'a pas dépassé 7 jours.

Administrée dans des conditions analogues, l'hormone corticotrope

reste par contre compatible avec un développement normal (graphique II). Cette hormone inhibe cependant fortement la croissance si on l'injecte tous les jours. Le graphique III montre que la croissance tout en étant manifestement inhibée par rapport aux frères témoins se poursuit néanmoins pendant 15 jours soit deux fois plus longtemps qu'avec la cortisone donnée seulement un jour sur deux. La mortalité débute au 6e jour du traitement et ne devient vraiment élevée qu'à partir du 10e jour. Les troubles du développement se manifestent aussi par une ouverture prématurée des yeux et un retard considérable du développement pileux.

L'étude comparative de l'influence de la cortisone et de l'ACTH sur le développement du rat nouveau-né montre qu'à « doses thérapeutiques équivalentes » l'hormone antéhypophysaire est beaucoup moins nocive que la cortisone.

(*) Séance du 13 février 1956.
(1) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1689.
(2) L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2259.

PROTISTOLOGIE. — *Les structures infraciliaires des* Ophryoscolecidae (*Infusoires Oligotriches*). I. *Étude du genre* Epidinium *Crawley*. Note de Mme **Cécile Noirot-Timothée**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La ciliature du genre *Epidinium* se compose de deux zones de membranelles, l'une adorale, l'autre dorsale. La zone adorale décrit un tour de spire autour de l'ouverture buccale; elle commence sur le côté gauche, et son extrémité orale se prolonge un peu à l'intérieur de l'œsophage. Les membranelles de la deuxième zone forment un arc de cercle dans la région dorsale du corps de l'Infusoire, à un niveau un peu postérieur à celui de la zone adorale.

Une modification de la technique d'imprégnation argentique de del Rio Hortega au carbonate d'argent et pyridine (1) nous a permis de mettre en évidence les structures infraciliaires jusqu'ici inconnues chez les *Ophryoscolecidae*. Cette technique révèle également l'infraciliature des *Isotricha* et *Dasytricha*, Holotriches vivant avec les *Ophryoscolecidae* dans la panse des Ruminants. La situation topographique des structures imprégnées et leur rapport avec la ciliature ne laissent aucun doute sur leur signification.

Chez *Epidinium ecaudatum*, l'imprégnation argentique révèle la présence de deux bandes situées chacune à la base d'une zone de membranelles (*fig.* 1).

La bande dorsale mesure environ 9 μ de large; elle est constituée par une série de bâtonnets parallèles, obliques, de direction générale antéro-postérieure, très serrés les uns contre les autres, et présentant vers l'arrière un épaississement granuleux sub-terminal (aux 8/10e de la longueur à peu près) (*fig.* 2). Les extrémités antérieures de ces éléments (et aussi les épaississements) dessinent une ligne « en dents de scie », chaque « dent » correspondant à un groupe de 3, 4, 5 ou 6 bâtonnets.

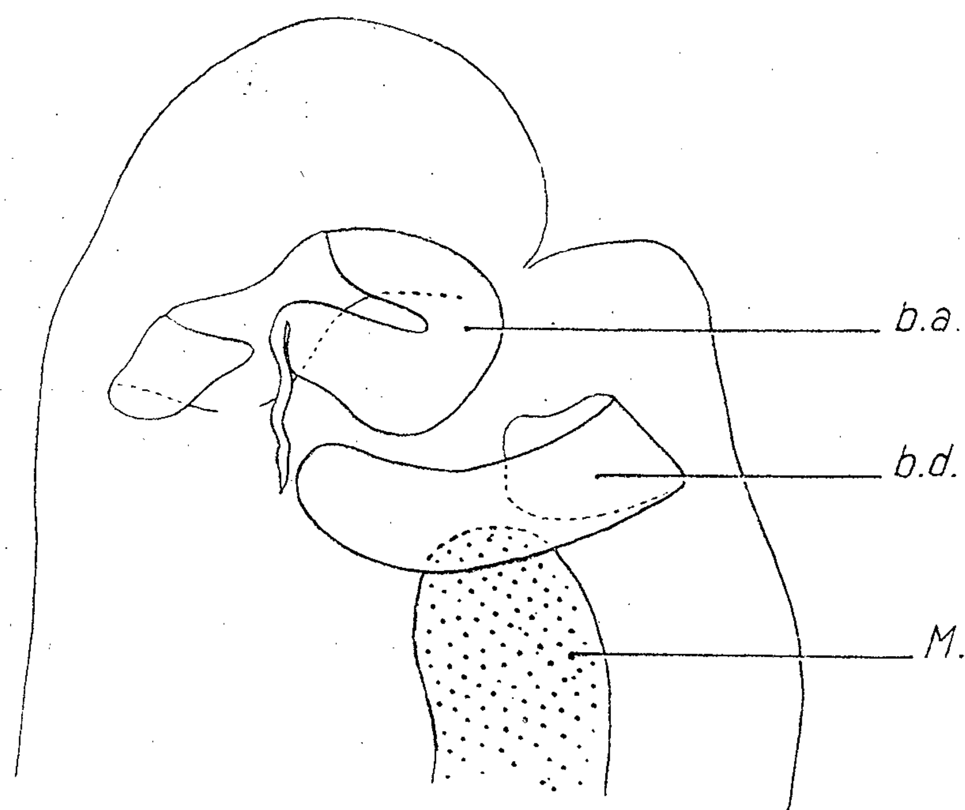


Fig. 1.

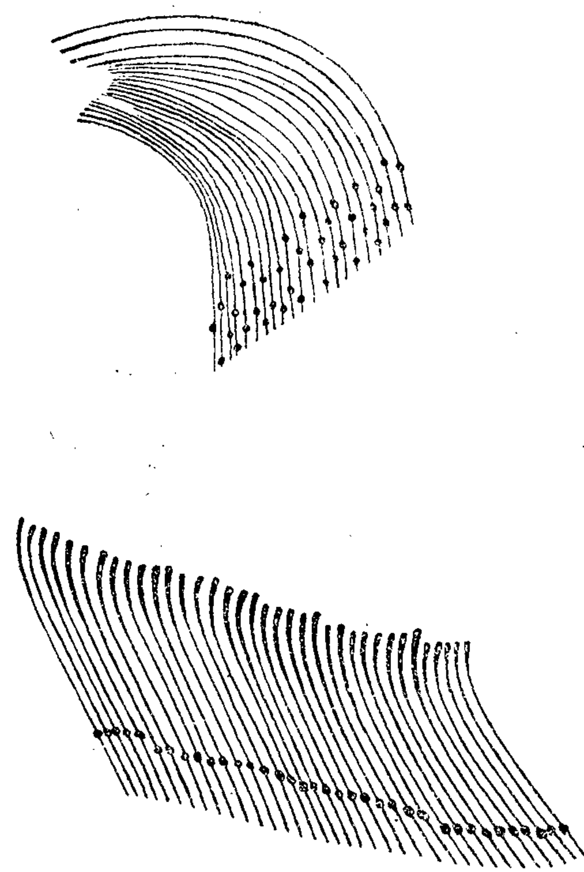


Fig. 2.

Epidinium ecaudatum.

Fig. 1. — Schéma montrant la disposition des bandes infraciliaires; Infusoire vu par le côté gauche, avec les zones ciliaires rétractées; *b. a.*, bande adorale; *b. d.*, bande dorsale; *M.*, macronucleus (× 1200).

Fig. 2. — Détail des bandes infraciliaires; en haut, partie d'une bande adorale; en bas, partie d'une bande dorsale (× 2000).

La bande adorale, dont la largeur varie entre 7 et 10 μ, présente une structure analogue à celle de la bande dorsale, à cela près que chaque élément porte généralement deux épaississements situés à des niveaux variables (*fig.* 2). Son extrémité orale se prolonge dans l'œsophage par un mince ruban (1 μ de large environ).

Dans certains cas favorables, nous avons pu constater que les bâtonnets constituant ces bandes infraciliaires sont en réalité des files de granules étroitement juxtaposés; il y en aurait une vingtaine par élément pour la bande dorsale. C'est de ces granules que partent les cils; on peut donc les considérer comme des cinétosomes. Bien qu'un filament unissant ces grains (cinétodesme) ne soit pas visible, il semble cependant que l'on puisse comparer chaque bâtonnet à une cinétie (terminologie de Chatton et Lwoff). La valeur des granules plus gros et plus foncés, dont nous avons

signalé plus haut l'existence, est assez difficile à apprécier; peut-être s'agit-il de cinétosomes primaires analogues à ceux décrits par Chatton et Séguéla (2) à la base des membranelles et des cirres des *Euplotes*.

Les cils issus de 5 ou 6 « cinéties » voisines peuvent s'assembler temporairement pour former ce qu'on a coutume d'appeler une membranelle. Sharp (3) avait déjà noté la différence fondamentale existant entre ces formations pénicillées, à section transversale circulaire, et les membranelles classiques aplaties et triangulaires. L'étude des structures infraciliaires vient confirmer cette observation : que ce soit chez les Hétérotriches, les Hypotriches, ou l'Oligotriche *Halteria grandinella* (4), les bases des membranelles se présentent toujours comme autant d'éléments bien individualisés et séparés les uns des autres; on peut ainsi connaître, grâce aux imprégnations argentiques, le nombre exact des membranelles d'une espèce, ce qui n'est pas le cas pour *Epidinium*.

Les caractères particuliers de cette infraciliature se retrouvent chez tous les genres d'*Ophryoscolecidae* que nous avons pu étudier (*Entodinium*, *Diplodinium*, *Ophryoscolex*); on n'observe que des différences de détail, l'essentiel de la structure reste constant. Nous voyons là une raison de plus d'adopter la classification des Ciliés proposée par Fauré-Frémiet (5), qui fait des Oligotriches Ophryoscolecides un ordre distinct.

(1) *Bol. Roy. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 26, 1926, p. 107-113.
(2) *Bull. Biol.*, 74, 1940, p. 349-442.
(3) *Univ. Calif. Publ. Zool.*, 13, 1914, p. 43-122.
(4) E. Fauré-Frémiet, *Arch. Anat. Microsc.*, 42, 1953, p. 209-225.
(5) *Bull. Soc. Zool.*, 75, 1950, p. 109-122.

ENTOMOLOGIE. — *Contribution à l'étude biologique des Sphégides* (Hyménoptères). I. *Sur la biologie et le comportement de* Liris nigra *v. d. l.* (= Notogonia pompiliformis *Pz.*). Note de M. **André Steiner**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Trois années d'études, poursuivies tant au laboratoire que dans la nature, nous permettent de donner aujourd'hui une vue générale de la biologie et du comportement de *Liris nigra*.

1. *Cycle évolutif.* — Le tableau suivant résume les caractéristiques essentielles de la biologie (1).

Complétons ces données par les remarques suivantes :

1° L'éclosion imaginale et la fécondation ont lieu à la fin de l'été ou en automne.

	Durée moyenne.	Valeurs extrêmes.
Incubation (œuf)	Environ 2 jours	–
Repas larvaire	4-5 jours	3-10 jours
Filage du cocon	1-2 jours	–
Prénymphe	2-3 semaines ?	–
Nymphe	3-4 semaines ?	–
Œuf à imago	1-1,5 mois	32-47 jours
Vie imaginale	♂ 1 à plusieurs mois	–
	♀ environ 1 an	–
Diapause	♂ absente	–
	♀ 5-7 mois	Très variable
Activité reproductrice	2-3,5 mois	Très variable
Fécondité	30-40 œufs	Très variable (parfois 50)

2° Les variations individuelles dans l'entrée en activité reproductrice sont considérables; il en résulte que la population rencontrée à une époque donnée est hétérogène.

3° Dans la nature, la possibilité d'une seconde génération paraît infime. Mais au laboratoire, on a pu observer quelques cas où des femelles de l'année présentaient apparemment des signes d'activité reproductrice.

4° Dans les premières nidifications de chaque sujet, les mâles prédominent (²).

2. *Comportement moyen en dehors de la période reproductrice.* — Durant toute cette période, la femelle se montre très peu active (surtout pendant la phase de diapause) et reste au gîte la plupart du temps. Son activité se réduit à la recherche de la nourriture (composée surtout d'exsudats de plantes) et du gîte (vieux trous divers abandonnés). On observe parfois une activité prédatrice, avec paralysie et manœuvres diverses, notamment « suçage » de la proie.

3. *Différents aspects du comportement reproducteur du point de vue de ses manifestations générales* (l'éthologie et le détail du comportement seront examinés dans des publications ultérieures).

On peut distinguer dans la phase d'activité reproductrice deux types de comportement que nous appellerons les comportements reproducteurs *complet* et *incomplet.*

Le premier s'observe surtout en *pleine* période reproductrice. Il est caractérisé par le déroulement *régulier* et complet des différentes phases qui forment l'activité reproductrice : la nidification est *rapide.*

Le deuxième encadre généralement cette pleine période; il se caractérise par une *irrégularité* fonctionnelle avec absence (non nécessairement constante) de certains segments du comportement et par un comportement *oscillant.* L'activité devient *incoordonnée*; corrélativement, la nidification s'éternise ou échoue.

Dans les périodes *initiale* et *terminale*, ce comportement incomplet ne se manifeste pas de la même manière. Dans la première, la Guêpe, qui approche de sa maturité, pond rarement ou pas du tout; le comportement prédateur prédomine : l'Hyménoptère chasse et capture de nombreux Grillons. Dans la seconde, le Sphégide, qui conserve sa fécondité, ne capture plus ses Grillons qu'avec des difficultés croissantes (³). A ce moment, la Guêpe s'approprie fréquemment les Grillons capturés par ses congénères. Ces Grillons peuvent être pris à des moments très divers de la nidification. Notons que la femelle peut se contenter de déboucher le nid d'autrui et de pondre *directement* (au cours des manœuvres habituelles qui précèdent la ponte, l'œuf de l'hôte est généralement éliminé) : dans ce cas extrême, le comportement reproducteur se réduit à l'ouverture d'un terrier approvisionné, à la ponte et à la fermeture (⁴).

4. *Les différences individuelles dans le comportement reproducteur.* — Autour des types moyens de comportement définis plus haut se placent les variantes suivantes :

1° Certaines femelles ne présentent jamais d'activité reproductrice définie;

2° D'autres femelles ne dépassent pas le stade « début de période de reproduction »;

3° Dans d'autres cas, la Guêpe prolonge considérablement cette période;

4° On observe encore des sujets dont les périodes initiale et terminale de la phase reproductrice sont très écourtées, parfois indécelables;

5° Finalement il existe des femelles qui tombent précocement dans la période terminale.

(1) Dans les conditions d'élevage au laboratoire.

(2) Il ne semble pas y avoir de différences dans la durée de développement, entre les sexes.

(3) Il semble en résulter un comportement de chasse aberrant; le *Liris* se jette sur tout Insecte en mouvement et essaie visiblement de le piquer *comme* dans la prédation habituelle.

(4) Ce cas extrême de réduction du comportement reproducteur peut s'observer, mais avec beaucoup moins de fréquence, en pleine période reproductrice.

ENTOMOLOGIE. — *Mesure du pouvoir inhibiteur et de l'attractivité de l'ectohormone des reines d'Abeilles. Différences individuelles.* Note de Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On a déjà vu [Pain (1)] que des reines mortes attirent les ouvrières d'Abeilles et qu'elles inhibent chez celles-ci le développement de leurs ovaires. Mais il existe de grosses différences individuelles entre les reines.

En effet, certaines reines attirent plus que d'autres, et pour une même durée de présence au milieu de 40 jeunes ouvrières, le pourcentage d'ovaires développés est différent. Nous obtenons le tableau avec les chiffres suivants pour une durée de présentation de 5 h par jour pendant 6 jours.

N°	Reines fécondes.	Durée de présentation des reines.	Ovaires développés (%).	Témoins (%).
1.	Race noire...........	5 h par jour pendant 6 jours	29,40	60
2.	»	»	60	60
3.	»	»	40	60
4.	Race italienne........	»	33,3	–
5.	»	»	46,6	66
6.	»	»	33,3	40
7.	»	5 h 30 par jour pendant 10 jours	46,6	66,6

Il est inutile de présenter les reines à des ouvrières âgées de plus de 8 jours car les ovaires ne se développent plus au-delà de cette limite. On considère que les ovaires sont peu développés lorsque le pourcentage d'accroissement ovarien ne dépasse pas 30 à 35 %. La présence de la reine 5 h par jour durant 6 jours paraît ici insuffisante pour inhiber complètement le développement ovarien. Il faudrait sans doute offrir les reines mortes 7 h par jour pendant le même temps pour obtenir une inhibition plus complète. Il semble que l'inhibition exige des léchages brefs et répétés très souvent, et en petite quantité plutôt qu'en une seule présentation, même prolongée car des reines mortes présentées aux ouvrières pendant 48 h consécutives n'ont pas inhibé le développement de leurs ovaires.

Mais on sait aussi qu'une reine vivante attire les ouvrières d'Abeille [Lecomte ([2])]. Celle-ci émet une odeur caractéristique puisque des cagettes d'expédition ayant contenu des reines vivantes intéressent vivement les ouvrières. On a testé plusieurs de ces cagettes. L'une a vivement intéressé les Abeilles pendant plus de 23 jours : 26,6 % d'ovaires se sont développés; une autre pendant 15 jours : 46,6 % d'ovaires développés, la troisième pendant 2 jours : 86,6 % d'ovaires développés (témoins sans cagette : 78,5 % d'ovaires développés). Ceci nous amène à penser qu'on pourrait en entourant de papier filtre le corps des reines, doser rapidement leur attractivité à l'égard des ouvrières, par mesure de l'attractivité du papier imprégné. Des reines vivantes ont été isolées dans des manchons de verre de 2,5 cm de longueur et de 2,3 cm de diamètre, tapissés intérieurement d'un ruban de papier filtre. L'une des extrémités est close par un bouchon de liège, l'autre est fermée par une toile métallique simple à mailles de 2 mm et s'encastre sur la surface grillagée d'une cagette contenant environ 150 jeunes Abeilles. De cette façon, les reines restent en

contact permanent avec le papier filtre, elles sont alimentées au travers de la toile métallique par les Abeilles et peuvent vivre ainsi très longtemps. On a testé l'attractivité des papiers filtres heure par heure. Ils se sont montrés attractifs les uns au bout de 4 h 10 (reine italienne féconde n° 4); de 5 h 15 (reine n° 5); 6 h 30 (n° 6); 6 h 35 (reine noire féconde n° 7); 6 h 40 (reine n° 8); 8 h (reine n° 9). Certains seulement au bout de 2 jours (reine n° 10); 3 jours (reine n° 11), et même 10 jours (reine n° 12).

Non seulement l'attractivité des reines vis-à-vis des ouvrières est très différente mais il semble de plus qu'elles n'émettent pas toujours la « substance » active d'une manière régulière : en effet, quelques reines entourées à nouveau de papiers neufs ont donné les mêmes résultats, d'autres des attractivités presque nulles. L'attractivité ne se développe pas dans les bandes entourant des reines conservées plus d'un mois en cagette avec quelques Abeilles, ni en présence de cadavres de reines fraîchement tuées, même après 10 jours de contact avec le papier. Les bandes conservées en flacon bouché sans précaution spéciale, restent attractives quelques jours.

Il est probable que les variations de l'attractivité mesurées par le test des bandes de papier et celles du pouvoir inhibiteur de l'ovaire vont de pair.

(1) *Insectes Sociaux*, 2, n° 1, 1955, p. 35.
(2) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 802.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le métabolisme global d'une souche de Proteus Ahmed et d'une forme* L. *qui en dérive*. Note (*) de MM. **Paul Mandel** et **Tullio Terranova**, présentée par M. René Fabre.

Le bacille Proteus Ahmed consomme par unité d'acide désoxyribonucléique 4 fois plus d'oxygène et 5,1 fois plus de glucose qu'une forme L fixée qui en dérive. La production d'acide lactique n'est que 2,4 fois plus élevée pour la bactérie normale. La part de la glycolyse anaérobie dans la dégradation de glucose est plus forte chez la forme L.

Certaines bactéries placées dans des conditions anormales de vie peuvent donner à la suite d'une série de transformations complexes des formes naines, submicroscopiques ou même inframicroscopiques dont quelques-unes ont les dimensions d'un virus de taille moyenne. La morphologie de ces formes naines appelées formes L a fait l'objet de nombreux travaux (1), (2), (3), (4). Par contre, leur métabolisme n'est guère connu. Il nous a donc paru utile d'étudier comparativement le métabolisme global d'une souche de Proteus Ahmed (P. A.) et d'une forme L (F. L.) fixée qui en dérive, c'est-à-dire d'une F. L. qui se reproduit normalement et qui placée sur un milieu de culture favorable à la bactérie n'opère pas la réversion vers celle-ci.

Nos essais ont porté sur des P. A. en culture depuis 24 h dans un milieu liquide et sur des F. L. provenant de cette souche de Proteus après 66 repiquages. Les cultures de F. L. ont été effectuées selon la méthode de Tulasne ([5]). La consommation d'oxygène en milieu de Krebs glucosé a été étudiée à l'appareil de Warburg; durée des essais 30 mn; lecture toutes les 3 mn; température 37°. Parallèlement, nous avons déterminé la consommation de glucose et la production d'acide lactique selon une méthode décrite antérieurement ([6]). Pour ce qui est des techniques chimiques, le glucose a été dosé selon la méthode de Nelson ([7]), l'acide lactique selon Barker et Summerson ([8]).

Sur une partie aliquote des cultures ayant servi pour l'étude métabolique, nous avons déterminé l'acide ribonucléique (A. R. N.) et l'acide désoxyribonucléique (A. D. N.). Après élimination du phosphore acido-soluble par l'acide trichloracétique et la délipidation selon Bloor, le résidu des cultures de P. A et des F. L. a été extrait par l'acide perchlorique à 80° deux fois pendant une demi-heure. Sur cet extrait, les pentoses de l'A. R. N. ont été déterminés selon Bial-Mejbaum ([9]) et les désoxypentoses selon G. Ceriotti ([10]).

Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau ci-contre.

Consommation d'oxygène et de glucose et production d'acide lactique du proteus Ahmed et d'une forme L qui en dérive.

	Oxygène consommé		Glucose consommé		Acide lactique produit		
	par mg de poids sec (μl).	par μg de P. A. D. N. (μg).	par mg de poids sec (μg).	par μg de P. A. D. N. (μg).	par mg de poids sec (μg).	par μg. de P. A. D. N. (μg).	Pourcentage anaérobiose.
Proteus...	88,9	31,2	361	126	36,1	12,6	10,0
	± 10,3 (*)	± 3,6	± 75,2	± 26,4	± 10,8	± 3,8	± 1,9
Forme L....	16,2	7,7	50,8	24,3	10,9	5,1	25,9
	± 3,76	± 1,8	± 14,9	± 7,1	± 2,38	± 1,14	± 11,0

(*) Nous avons indiqué en dessous de chaque valeur l'erreur standard : $S = \sqrt{\Sigma(x-\bar{x})^2/(n-1)}$. S, erreur standard; x, valeurs expérimentales; $\bar{x}$, moyenne des valeurs expérimentales; n, nombre d'expériences.

Il résulte de l'examen de notre tableau que la consommation d'oxygène du proteus en moyenne de 88,9 μl par milligramme de poids sec est approximativement 5,4 fois supérieure à celle de la forme L dont la valeur moyenne est de 16,2 μl.

La consommation de glucose du bacille protéus est approximativement sept fois plus élevée que celle de la Forme L. On note en effet en moyenne 361 μg pour le bacille et 50,8 μg pour sa Forme L. Par contre, les différences dans la production d'acide lactique sont moins accusées : 36,1 μg dans le cas du protéus et 10,9 μg pour la Forme L soit un rapport de 3,3.

Toutefois, si l'on rapporte les valeurs expérimentales à l'A. D. N. consti-

tuant biochimique qualifié du noyau, le rapport de la consommation d'oxygène et de glucose entre le P. A. et sa F. L s'avère respectivement de 4 et 5 alors que la production d'acide lactique n'est que 2,4 fois plus élevée chez la bactérie normale. Pour des raisons qui seront exposées ailleurs, ces rapports nous paraissent refléter mieux la réalité des faits.

Toujours est-il, que, si l'on évalue d'après la production d'acide lactique, la part de la glycolyse anaérobie dans la consommation de glucose, on trouve 10 % pour le protéus contre 25,9 % pour la Forme L, soit une glycolyse anaérobie relativement plus importante chez cette dernière.

(*) Séance du 13 février 1956.
(1) L. Dienes et H. J. Weinberger, *Bact. Rev.*, 15, 1951, p. 245.
(2) E. Klieneberger-Nobel, *Bact. Rev.*, 15, 1951, p. 77.
(3) R. Tulasne, VIe Congr. Intern. Microbiol., Rome, 1953, p. 144.
(4) R. Tulasne, *Biol. Méd.*, 45, 1955, p. 391.
(5) R. Tulasne, R. Vendrely, R. Minck et L. Muller, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 152.
(6) P. Mandel et J. D. Weill, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 839.
(7) N. Nelson, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.
(8) J. B. Barker et W. H. Summerson, *J. Biol. Chem.*, 238, 1939, p. 117.
(9) *Zeitschr. Physiol. Chem.*, 258, 1939, p. 117.
(10) *J. Biol. Chem.*, 198, 1952, p. 297.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporations simultanées de ^{32}P et de glucose-^{14}C dans l'acide ribonucléique du foie de Rat.* Note de M. **Michel Mortreuil** et Mme **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'incorporation de ^{14}C, sous forme de glucose entièrement marqué, se fait en même temps que celle de ^{32}P, en donnant vraisemblablement du ribose-phosphate. Les bases, dans ces conditions, n'ont pas d'activité. Les nucléotides les plus radioactifs sont les acides cytidylique, adénylique et uridylique; l'acide guanylique est beaucoup moins radioactif que les trois autres.

Nous avons précédemment étudié l'incorporation de ^{32}P dans les ribonucléotides du tissu cancéreux vivant de l'épithélioma atypique du Rat et nous l'avons comparée à l'incorporation dans les ribonucléotides du foie de Rat normal et porteur de la tumeur. Nous voudrions maintenant suivre l'incorporation simultanée du ^{14}C et du ^{32}P pour essayer de mettre en évidence le mode de synthèse des ribonucléotides. Nous avons utilisé le glucose entièrement marqué au ^{14}C préparé à 95 % de pureté par le laboratoire des fermentations de l'Institut Pasteur, et le ^{32}P sous forme de $^{32}PO_4HNa_2$.

A quatre rats Wistar, de 200 g environ, nous injectons dans le péritoine les solutions de glucose et de PO_4HNa_2 (*voir* le tableau). On tue les rats par décapitation 6 ou 24 h après l'injection et l'on prélève immédiatement les foies.

On les homogénéise avec 3 vol de saccharose 0,25 M et l'on isole les noyaux selon W. C. Schneider (1). Au liquide surnageant qui représente la phase cytoplasmique entière, on ajoute 1 vol d'acide trichloracétique (TCA) à 20 %. On lave le précipité par le TCA à 10 % et l'on délipide par l'alcool-éther puis par l'éther. On extrait les acides ribonucléiques par ClNa à 10 %, 1 h à 100° C. On les précipite à pH 2 et on les hydrolyse par la soude 0,3N, 18 h à 37° C. On sépare les mononucléotides par chromatographie sur résine échangeur d'anions, à ammonium quaternaire forme formiate, selon W. E. Cohn et F. Volkin (2). On détermine d'abord l'activité totale (^{32}P et ^{14}C) de chacun des mononucléotides, puis l'activité du ^{32}P par interposition d'un filtre d'aluminium qui absorbe le rayonnement du ^{14}C. On en déduit l'activité propre du ^{14}C. Nous avons recherché si le ^{14}C du glucose entièrement marqué est incorporé dans les bases puriques et pyrimiques, soit que ce ^{14}C provienne de composés en C_1, soit d'acides aminés marqués, par l'intermédiaire des produits de dégradation du glucose. Nous avons obtenu les bases puriques et pyrimidiques libres par chromatographie sur papier après hydrolyse des mononucléotides par l'acide formique concentré, 45 mn à 175° C. On mesure l'activité des bases éluées par l'acide chlorhydrique N/10. Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous. Ils sont exprimés en coups/mn/μ mole et sont corrigés pour tenir compte du rendement, du compteur qui est de 14 % pour le ^{32}P et de 6 % pour le ^{14}C.

Injections.	Durée (h).		Activités spécifiques (coups/mn/μ mole). Acide adénylique.	Acide guanylique.	Acide cytidylique.	Acide uridylique.
20 μC $^{32}PO_4HNa_2$ .... / 10 μC glucose ^{14}C.....	24	PO_4H_3	1265	890	1340	1190
		ribose	193	76	237	170
		base	< 5	< 5	0	0
10 μC $^{32}PO_4HNa_2$ .... / 22 μC glucose ^{14}C.....	6	PO_4H_3	407	269	433	386
		ribose	153	32	181	129
		base	< 5	0	0	0

Les chiffres du tableau montrent que les incorporations de ^{32}P et de ^{14}C se font simultanément dans chacun des ribonucléotides, qu'elles dépendent de la quantité d'élément marqué injecté et, pour le ^{14}C probablement aussi de la durée d'incorporation. En effet, nous savons par l'allure de la courbe d'incorporation de ^{32}P que les ordonnées sont les mêmes pour 6 et 24 h, mais nous ne connaissons pas encore l'allure de la courbe d'incorporation du glucose marqué. Nos résultats montrent que, après 6 et 24 h, les nucléotides les plus actifs sont, dans l'ordre suivant, l'acide cytidylique, l'acide adénylique, l'acide uridylique et enfin l'acide guanylique qui est, de beaucoup, le moins actif. Les rapports d'activité $^{32}P/^{14}C$ sont de 2,4-3 après 6 h et de 5,7-7 après 24 h, constants pour chacun des nucléotides pour un temps donné, mais différents suivant la

concentration des éléments marqués et la durée de l'incorporation. Le ^{32}P est incorporé plus rapidement que le ^{14}C; tous deux le sont très probablement, au stade de la formation de ribose-phosphate.

Ce dernier pourrait ensuite se fixer sur une base ou un précurseur de base, assez stable puisque nous ne retrouvons pas de ^{14}C dans les purines et les pyrimidines, malgré la formation très probable de corps à 1, 2 ou 3 carbones qui pourraient se trouver dans les acides aminés donc, ensuite, dans les bases puriques et pyrimidiques. Ces échanges de ^{14}C et de ^{32}P se font-ils sur des mononucléotides libres ou sur des produits synthétisés *de novo ?* La synthèse des mononucléotides libres radioactifs à partir du glucose-^{14}C et du ^{32}P n'est certainement pas plus difficile à réaliser pour la cellule que la synthèse à partir de corps non marqués. Mais s'il y a échange sur la chaîne polynucléotidique, on peut imaginer que ces échanges de ribose et de phosphore se font aux extrémités d'une chaîne principale ou d'une chaîne latérale et que les nucléotides pyrimidique et adénylique sont situés plus souvent à l'extrémité d'une chaîne que l'acide guanylique. Ce dernier serait en quelque sorte protégé et, étant donnée l'action de la ribonucléase, on comprend que les nucléotides pyrimidiques soient plus souvent en bout de chaîne que les nucléotides puriques, les fragments de la chaîne polynucléotidique étant repolymérisés par l'action synthétisante de cette même ribonucléase. Il nous reste, pour mieux connaître cette synthèse de ribonucléotides, à déterminer si tous les carbones du glucose se retrouvent dans le ribose ou si quelques-uns proviennent de produits de dégradation de glucose non marqué.

(1) *J. Biol. Chem.*, **161**, 1945, p. 293.

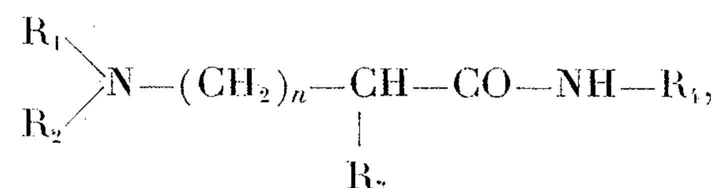
(2) *Nature*, **167**, 1951, p. 483.

PHARMACOLOGIE. — *Action anesthésique locale de quelques* N-*tertio-alcoyl* (α, β) *dialcoylamino-acylamides*. Note de MM. **Jacques-R. Boissier**, **Charles Malen** et **Claude Dumont**, présentée par M. Léon Binet.

Nous nous sommes proposés d'étudier, d'une façon systématique, les modifications apportées par le remplacement des groupements aromatiques de certains anesthésiques locaux par des groupements aliphatiques.

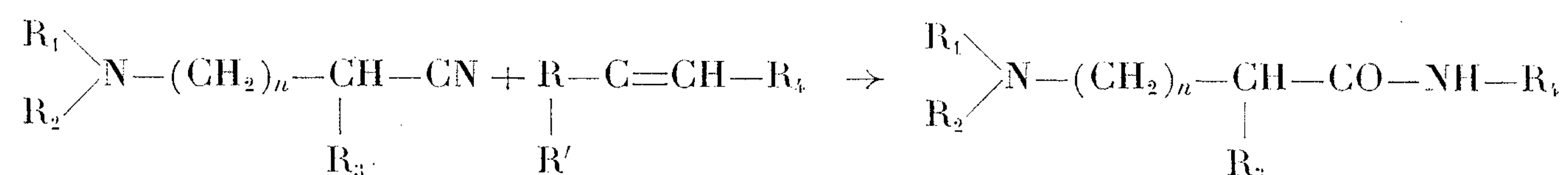
Dans ce premier travail, nous avons pris la molécule de la ω-diéthylamino-N-diméthyl-2.6-phényl-acétamide (1) comme point de départ et nous nous sommes attachés à remplacer le groupement diméthyl-2.6-phényl par un radical tertiaire dans le but de conserver l'empêchement stérique.

Les produits résultant de ces transformations répondent à la formule générale :



R_1 et R_2 sont des radicaux alcoyl ou constituent avec l'azote un hétérocycle, telle la pipéridine, la pyrrolidine, la morpholine;
R_3 est un radical alcoyl;
R_4 est un radical alcoyl tertiaire variant du tertio-butyl au tertio-octyl ([2]);
n est égal à 0 ou 1.

Nous avons préparé ces substances par réaction de Ritter entre les dialcoylaminonitriles et les carbures éthyléniques ou alcools tertiaires correspondants à R_4 selon la réaction



Nous avons opéré dans l'acide acétique comme solvant et en présence d'acide sulfurique à une température de 60° C. La réaction est très rapide avec les aminonitriles où R_3=H; dans le cas des aminonitriles α-substitués il est nécessaire de chauffer quelques dizaines de minutes au bain-marie.

Les rendements sont bons en général, allant de 40 à 90 %, sauf dans le cas des aminonitriles α-substitués.

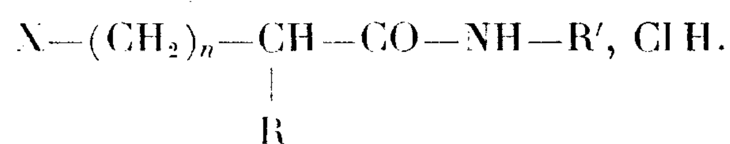
Les chlorhydrates des amides basiques ainsi préparées sont des composés bien cristallisés, à point de fusion défini. Les chlorhydrates sont solubles dans l'eau et peu ou pas solubles dans l'éther anhydre.

L'action anesthésique locale a été déterminée, pour l'anesthésie de surface, par la méthode de Régnier en prenant le chlorhydrate de procaïne comme référence; le pouvoir anesthésique local d'infiltration par la méthode de Bulbring.

Le tableau ci-après indique les points de fusion des composés nouveaux préparés, leur toxicité (DL 50) par voie intrapéritonéale chez la Souris blanche, leur activité anesthésique locale.

L'examen de ce tableau montre que la substitution du noyau aromatique de la lignocaïne par des radicaux aliphatiques convenablement choisis conserve l'action anesthésique locale. Les dérivés du *t*-octyl sont les plus actifs. Dans cette série l'activité en fonction du substituant à l'azote tertiaire croît de la façon suivante : diméthyl < morpholyl < diéthyl < pipéridyl < méthyl-pipéridyl.

Les dérivés de la dialcoylaminoacétamide sont plus actifs que ceux de la dialcoylaminopropionamide. La substitution de l'aminoacide en α agit favorablement ou non selon la nature du substituant.



$$X-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-R',\ ClH.$$

R'.	n.	R.	X.	F (°C).	DL 50. Souris Voie I/P (mg/kg).	Pouvoir anesthésique local par rapport à celui du chlorhydrate de procaïne de surface.	d'infiltration.
t-octyl	0	H	$(CH_3)_2N$	181-182	325	0	0
t-octyl	0	H	$(C_2H_5)_2N$	108-110	260	1,2	0,8
t-octyl	0	H	N—	168-169	350	0,8	0,8
t-octyl	0	H	N—	169-170	360	6,2	1
t-octyl	0	H	N— CH_3	hygroscopique	300	5	0,8
t-octyl	0	H	O N	175-176	325	0,2	0,8
t-octyl	0	CH_3	$(C_2H_5)_2N$	193-195	280	1,2	1
—	0	C_2H_5	—	—	160	1	0,5
—	0	C_3H_7	—	130-131	310	10	1
—	0	nC_5H_{11}	—	172-173	—	0	0,5
—	0	CH_3	O N	114-115	—	0,1	0,6
—	1	H	$(CH_3)_2N$	146-147	250	0	0,3
—	1	H	$(C_2H_5)_2N$	86- 87	310	0,2	0,6
—	1	H	N	157-158	270	0,2	0,5
—	1	H	O N	121-122	325	0	0
t-hexyl	0	H	$(C_2H_5)_2N$	—	360	0	0,6
—	0	H	N	158-159	—	0	0,6
—	0	H	O N	196-197	280	0	0
t-amyl	0	H	$(C_2H_5)_2N$	113-114	280	0	0,5
—	0	H	N	167-168	250	0	0
—	0	H	O N	214-215	900	0	0
—	0	C_2H_5	$(C_2H_5)_2N$	132-134	230	0	0,1
t-amyl	0	nC_5H_{11}	$(C_2H_5)_2N$	—	150	8,5	0,6
—	1	H	N	176-177	330	0	0,2
t-butyl	0	H	$(C_2H_5)_2N$	113-114	280	0	0,5

(1) Lignocaïne.

(2) Pour la commodité de la rédaction, nous appellerons :
— t-hexyl : méthyl-3-pentyl-3 ;
— t-octyl : triméthyl-2.4.4-pentyl-2.

IMMUNOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action des antibiotiques sur l'immunité. IV. Actions de la pénicilline et de l'oxytétracycline sur la production d'anticorps vis-à-vis d'un antigène particulaire.* Note (*) de MM. **André Lamensans** et **Aldo Farhi**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La pénicilline et l'oxytétracycline n'influencent pas la production des hémolysines chez des lapins immunisés avec des hématies de mouton.

Dans des Notes précédentes ([1]), nous avons étudié les actions exercées par le chloramphénicol et la dihydrostreptomycine chez des lapins immunisés avec des hématies de mouton. Le présent travail se rapporte aux effets de la pénicilline et de l'oxytétracycline sur la réponse immunologique de lapins soumis à des injections de ce même antigène particulaire.

1. Techniques. — Les deux expériences ont porté chacune sur 30 lapins blancs, mâles, de poids moyen : 2,5 kg, répartis selon les nombres au hasard, en deux groupes de 15 lapins : le groupe A, immunisé, témoin et le groupe B, immunisé et traité par un antibiotique.

Traitements. — 1° *Pénicilline.* — Les animaux du groupe témoin A ont reçu, par voie intramusculaire, deux injections quotidiennes d'eau physiologique apyrogène stérile. Les animaux du groupe B ont reçu, par voie intramusculaire, une solution de sel sodique de pénicilline G dans de l'eau physiologique apyrogène stérile, à raison de 90 000 unités d'antibiotique par kilogramme de poids et par jour, en deux injections.

2° *Oxytétracycline.* — La préparation d'antibiotique utilisée contenait 50 mg de chlorhydrate de procaïne pour 100 mg de chlorhydrate d'oxytétracycline. En conséquence, les animaux du groupe témoin A ont reçu, par voie intramusculaire, en solution dans de l'eau physiologique, 5 mg de chlorhydrate de procaïne par kilogramme de poids, en deux injections quotidiennes. Les animaux du groupe B ont reçu, par voie intramusculaire, une solution de la préparation mentionnée ci-dessus, dans de l'eau physiologique, à raison de 10 mg d'antibiotique par kilogramme de poids et par jour, en deux injections.

Dans les deux expériences, le traitement, commencé 24 h avant le début de l'immunisation, fut poursuivi jusqu'au jour précédant le prélèvement de sang.

Les protocoles d'immunisation et de dosages ainsi que les conditions de vie des animaux ont été les mêmes que ceux indiqués dans nos précédentes Notes.

2. Résultats. — Les taux de dilution des sérums, correspondant

à 50 % d'hémolyse ainsi que l'écart-type de chaque groupe sont indiqués dans les tableaux suivants :

1. *Pénicilline.*

Groupe A (lapins témoins).				Groupe B (lapins traités).			
Sérum n°	Dilution.	Sérum n°	Dilution.	Sérum n°	Dilution.	Sérum n°	Dilution.
13...	1/ 2 600	27...	1/10 200	6...	1/ 3 200	10...	1/12 500
5...	1/ 6 700	21...	1/11 100	12...	1/ 5 400	22...	1/12 800
19...	1/ 6 900	11...	1/11 300	16...	1/ 6 100	2...	1/14 200
17...	1/ 8 800	15...	1/17 800	28...	1/ 6 300	14...	1/15 600
25...	1/ 8 900	9...	1/20 800	26...	1/10 200	4...	1/17 800
1...	1/ 8 900	23...	1/31 200	18...	1/10 200	8...	1/27 700
7...	1/ 9 200	3...	1/33 300	24...	1/11 300	30...	1/35 600
29...	1/10 200			20...	1/12 500		

Taux moyen : 1/8 900 — σ : 41,9 (Groupe A)

Taux moyen : 1/9 400 — σ : 36,2 (Groupe B)

2. *Oxytétracycline.*

Groupe A (lapins témoins).				Groupe B (lapins traités).			
Sérum n°.	Dilution.	Sérum n°	Dilution.	Sérum n°	Dilution.	Sérum n°	Dilution.
7...	1/ 2 500	19...	1/12 100	4...	1/ 3 500	28...	1/10 800
15...	1/ 4 300	11...	1/13 100	16...	1/ 4 100	30...	1/11 900
29...	1/ 5 000	9...	1/16 600	10...	1/ 4 100	22...	1/16 100
3...	1/ 5 400	21...	1/17 200	12...	1/ 5 000	24...	1/16 600
17...	1/ 6 400	27...	1/20 000	26...	1/ 5 500	8...	1/17 800
5...	1/ 7 500	25...	1/45 400	20...	1/ 7 100	2...	1/20 800
13...	1/ 9 600	1...	—	18...	1/10 200	6...	—
23...	1/ 9 800			14...	1/10 600		

Taux moyen : 1/7 520 — σ : 49,2 (Groupe A)

Taux moyen : 1/7 460 — σ : 39,1 (Groupe B)

3. Conclusions. — Dans les conditions expérimentales, la pénicilline et l'oxytétracycline n'influencent pas la production des hémolysines chez des lapins immunisés avec des hématies de mouton.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2015 et 242, 1956, p. 206.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité permanent du Conseil National de Protection de la Nature, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale pour la Protection de la Nature**, qui se tiendra à Édimbourg, du 20 au 28 juin 1956, est ainsi composée :

MM. **Roger Heim**, **Clément Bressou**, Membres de l'Académie, **Théodore Monod**, Correspondant, **Jacques Berlioz**, **Georges Petit**, **François Merveilleux du Vignaux**, **Jean Gobert**, **François Bourlière**, **Jean-L. Trochain**, **Gustave-Henri Lestel**, **Robert-D. Etchecopar**, **Raymond Furon**, **Jacques Giban**, **Jean-P. Barry**.

L'Académie procède à la désignation de six mathématiciens français qui prendront part, comme invités de la République Populaire Roumaine, au **IVe Congrès des Mathématiciens roumains** qui se tiendra à Bucarest, du 27 mai au 4 juin 1956. Sur la proposition de la Section de Géométrie, sont désignés : MM. **Jacques Hadamard**, **Arnaud Denjoy**, Membres de l'Académie, **Albert Chatelet**, **Paul Lévy**, **Jean Favard**, **Laurent Schwartz**, et à titre de suppléants éventuels : MM. **Jacques Chapelon**, **Marc Zamansky**, **Hubert Delange**, **Georges Bourion**, **Jean-Pierre Vigier**, **Jean-Pierre Kahane**.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1956.)

Note présentée le 19 décembre 1955, de M. *Marcel Delépine*, Action de la lumière sur les solutions aqueuses des dérivés dipyridinés-cis tétrachlorés de l'iridium et du rhodium :

Page 28, 5e et 6e lignes, *supprimer la phrase* On le démontrerait en considérant que V est dissymétrique et peut exister sous forme active.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 FÉVRIER 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Sur la notion d'étranglement optimum dans le cas d'une cheminée d'équilibre avec apport de débit au-dessous de l'étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Détermination d'un abaque donnant l'étranglement optimum et la montée correspondante en fonction des grandeurs relatives de la perte de charge p_0 et du débit d'apport q_a.

Soit $Q_a = q_a Q_0$ le débit d'apport, Q_0 le débit total absorbé par les turbines, p_0 et r_0 les pertes de charge dans le canal d'amenée et dans l'étranglement pour le débit Q_0, $p'_0 = p_0(1 - q_a)^2$ la perte de charge dans le canal d'amenée pour le débit $Q_0 - Q_a$, $y'_m = r_0 - p'_0$ la surpression sous l'étranglement à l'instant zéro d'une fermeture complète instantanée et z'_m la cote maximum atteinte par le plan d'eau, les petites lettres désignant des grandeurs relatives.

L'étranglement optimum, correspondant à cette manœuvre de fermeture, doit réaliser l'égalité des contre-pressions, au début et à a fin de la montée, c'est-à-dire satisfaire à la condition :

$$y'_m = r_0 - p'_0 = z'_m.$$

Nous nous sommes proposé d'établir un abaque donnant, en fonction de p_0 et de q_a, la valeur de l'étranglement optimum r_0 et la montée correspondante z'_m.

Nous avons opéré, pour diverses valeurs constantes de p_0, en faisant varier q_a :

1° Pour $p_0 = 0$, on a $p'_0 = 0$ et le problème est identique à celui qui se pose, en l'absence de débit d'apport, quel que soit celui-ci : la solution est donc connue et correspond, pour toutes les valeurs de q_a, à une valeur commune constante

$$r_0 = z'_m = 0,707$$

2° Pour $q_a = 0$, le problème est celui des chambres sans débit d'apport; il a été résolu et les abaques de Calame et Gaden relatives à la fermeture donnent immédiatement en fonction de p_0, l'étranglement optimum r_0 et la montée z'_m.

3° Pour $q_a = 1$, l'écoulement est très particulier. En effet, dans le régime permanent initial, l'eau est immobile dans le canal d'amenée et tout le débit Q_0 des turbines vient de l'apport Q_a. Au moment de la fermeture des turbines, il est facile de voir que la mise en vitesse vers le lac de l'eau située à l'intérieur du tunnel pose un problème rigoureusement identique à celui que l'on aurait dans un canal de fuite en charge, protégé par une cheminée à étranglement, lors d'une prise de charge instantanée des turbines. Or, on sait que l'oscillation obtenue dans ce dernier cas serait rigoureusement symétrique de celle qu'engendrerait une ouverture instantanée de 0 à Q_0 dans une chambre d'équilibre placée à l'extrémité aval d'une galerie d'amenée. Il résulte de ces diverses considérations que, pour $q_a = 1$, les valeurs cherchées de r_0 et z'_m correspondent, cette dernière au signe près, à celles que donne, pour l'étranglement optimum, l'abaque de Calame et Gaden relative aux manœuvres d'ouverture totale instantanée à partir de zéro.

4° La détermination de la courbe donnant r_0 en fonction de q_a, pour $p_0 = 1$, courbe dont on connaît déjà les extrémités relatives à $q_a = 0$ et $q_a = 1$, se fait très vite par approximations successives.

5° Les autres courbes, concernant les valeurs de p_0 autres que 0 et 1, se déterminent alors avec le minimum de tatonnements, leur tracé étant presque intuitif, entre les courbes déjà obtenues ($p_0 = 0$ et $p_0 = 1$), compte tenu du fait que leurs points terminaux sont connus, pour $q_a = 0$ et $q_a = 1$.

Résultats obtenus. — L'abaque de la figure 1 donne r_0 en fonction de q_a pour les diverses valeurs de p_0 : les courbes obtenues passent par un minimum correspondant sensiblement à :

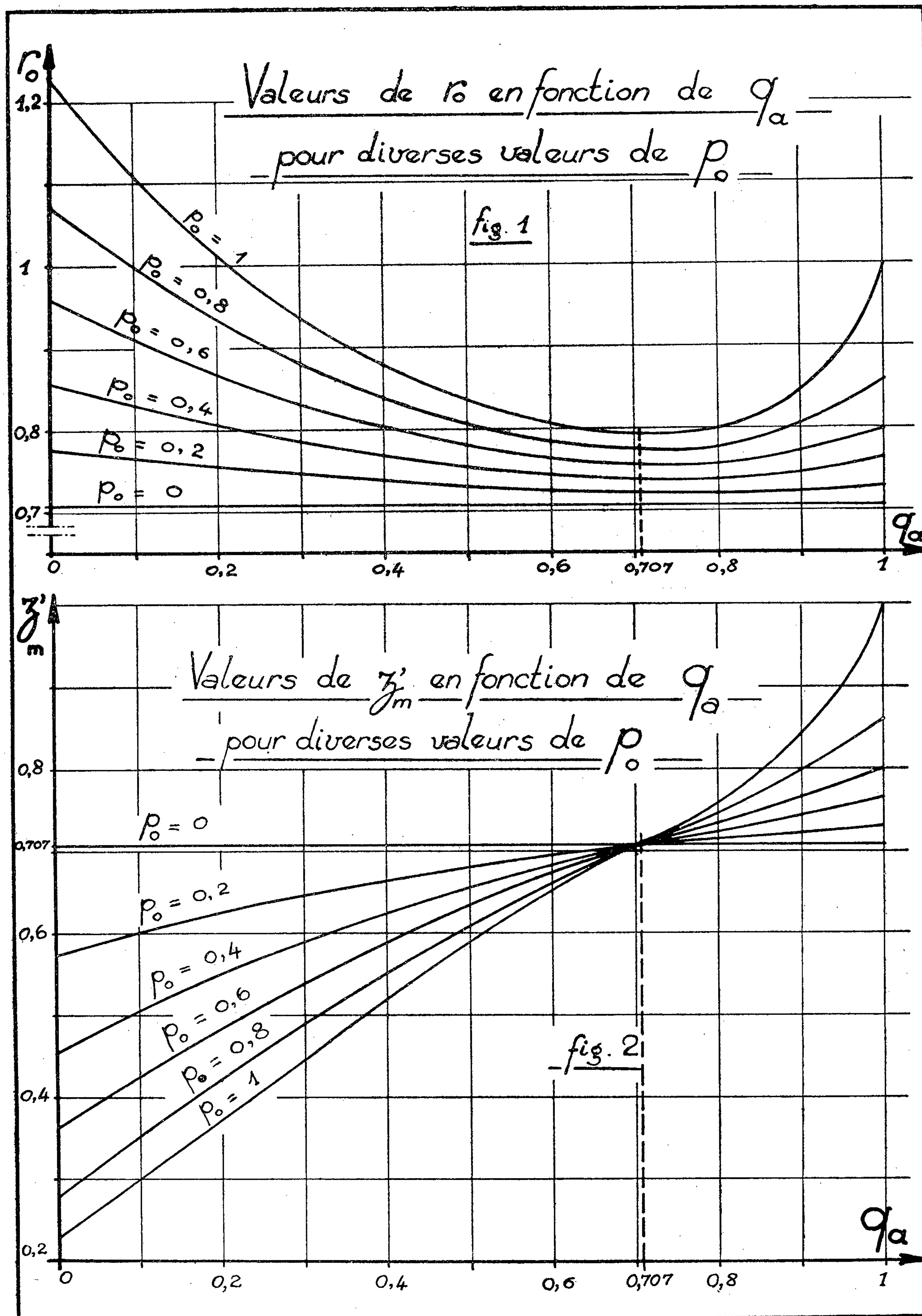
$$q_a = 0,707.$$

L'abaque de la figure 2 donne z'_m en fonction de q_a pour les diverses valeurs de p_0 : les courbes obtenues ont un point d'inflexion commun correspondant à $q_a = 0,707$ et $z'_m = 0,707$.

Ces deux abaques permettent de fixer immédiatement le choix de l'étranglement à adopter dans chaque cas particulier et de connaître, sans avoir à effectuer le moindre calcul, la valeur correspondante de la montée maximum du plan d'eau consécutive à une fermeture totale instantanée du débit maximum Q_0 des turbines.

Précisons que l'examen des constructions graphiques met en évidence le fait que la surpression à l'extrémité aval du canal au-dessous de l'étranglement demeure constamment inférieure aux valeurs égales y'_m et z'_m qu'elle possède au début et à la fin de la première montée du plan d'eau.

Remarque. — Dans l'exploitation d'une usine comportant un débit d'apport Q_a, à certaines périodes de l'année, le débit Q_a disparaît et l'usine fonc-



tionne alors à pleine charge avec le débit Q_0 provenant en totalité du canal d'amenée. Si un déclenchement intervient alors, la perte de charge initiale dans le canal étant $p_0 > p'_0$, la montée maximum z''_m et la surpression maximum $y''_m = r_0 - p_0$ sont respectivement inférieures à z'_m et $y'_m = r_0 - p'_0$.

Les solutions fournies par les abaques pour r_0 et $z'_m = y_m$ correspondent donc bien aux conditions les plus dangereuses susceptibles d'intervenir à la suite d'une fermeture complète instantanée du débit Q_0.

(*) Séance du 20 février 1956.

GÉOLOGIE. — *Remarques sur la schistosité, le microplissement et la foliation.* Note (*) de M. **Paul Fourmarier**.

Depuis de nombreuses années, je me suis attaché à l'étude des multiples problèmes que posent le développement et l'allure de la schistosité et déformations connexes en terrains plissés. Dans des Notes successives, j'ai fait connaître l'évolution de mes idées, soit pour les confirmer, soit pour les rectifier ou les compléter. Je suis arrivé de cette manière à dégager quelques principes de portée générale; toutefois, en procédant ainsi, je n'ai peut-être pas toujours été suffisamment explicite ou bien j'ai manqué de clarté; c'est sans doute la raison pour laquelle, dans un livre sorti de presse tout récemment, Henri et Geneviève Termier (1) ont pu interpréter mes conclusions de façon inexacte. C'est pourquoi je me vois forcé de mettre les choses au point.

1. Je ne crois pas avoir jamais écrit que la schistosité proprement dite est la schistosité de fracture (2). Je me déclare incapable de décider si, dans une même zone plissée, la schistosité de fracture affecte un tonnage de beaucoup supérieur à celui qu'intéresse la schistosité de flux. Je suis plutôt tenté de croire le contraire, mais il faut tenir compte de l'intensité des efforts et de la nature du matériel affecté.

Dans une série concordante, la première apparaît immédiatement sous le front supérieur de schistosité; avec l'augmentation de la profondeur, c'est-à-dire de la charge statique, la schistosité de fracture fait place à la schistosité de flux. En maintes régions, j'ai observé un passage progressif d'un type à l'autre, avec parfois des alternances résultant de variations dans la nature lithologique des roches affectées (notion du *retard*).

Sur le terrain, il est souvent difficile à l'observateur de décider s'il a franchi la limite entre les deux zones. En général, le débitage en feuillets grossiers, à surface rugueuse, caractérise la schistosité de fracture, tandis que la minceur des feuillets, leur surface polie ou marquée par le longrain,

la présence de halos d'étirement ou de fossiles très déformés marquent la schistosité de flux. De toute manière, c'est au microscope à décider en dernier ressort; en effet, dans une lame mince taillée perpendiculairement à la schistosité, on aperçoit une orientation très nette des éléments suivant le feuilletage lorsqu'il s'agit bien de schistosité de flux.

2. J'en arrive ainsi à un deuxième point au sujet duquel je ne puis pas me rallier à l'opinion de H. et G. Termier. Ces savants laissent entendre, en effet, que schistosité de fracture et schistosité de flux sont deux phénomènes indépendants l'un de l'autre : la première est oblique aux strates, la seconde leur est parallèle.

Ce n'est certes pas en s'appuyant sur mes travaux que ces auteurs ont pu émettre cette opinion. J'ai publié des microphotographies de roches affectées par la schistosité de flux, notamment d'un phyllade cambrien de Serpont (Belgique) et d'un phyllade de Steige (Vosges). Dans ces deux exemples de schistosité de flux, les feuillets du schiste sont obliques à la stratification; dans le phyllade de Serpont, les éléments constituants sont orientés suivant le clivage dans toute l'épaisseur des feuillets, ce qui ne laisse aucun doute sur la nature de la déformation. Schistosité de flux et schistosité de fracture peuvent donc être disposées de façon identique par rapport aux strates.

3. H. et G. Termier veulent bien rappeler que, parmi les déformations intimes des roches, j'ai distingué quatre aspects différents qui, de haut en bas, se succèdent dans l'ordre suivant à partir du front supérieur de schistosité : *a.* zone de schistosité de fracture; *b.* zone de schistosité de flux; *c.* zone de microplissement; *d.* zone de foliation.

J'ai fait observer ([3]) que les deux zones inférieures sont intimement apparentées, et qu'il serait peut-être plus correct de les réunir en une seule; dans la partie supérieure de celle-ci, le microplissement joue un rôle important bien qu'il s'y trouve déjà des niveaux affectés par la foliation; dans la partie inférieure, la foliation prend de plus en plus d'importance jusqu'à dominer entièrement. Les alternances observées s'expliquent principalement par des variations dans la nature lithologique des matériaux soumis aux contraintes.

J'ai donné cette classification en zones à titre purement objectif. J'avais été frappé depuis longtemps par le fait que, en un endroit donné, la schistosité apparaît seulement à une certaine profondeur sous le niveau stratigraphique le plus élevé de la série sédimentaire accumulée dans l'aire géosynclinale; de là vient la notion du front supérieur de schistosité. Mais lorsque la charge dépasse une certaine limite, la schistosité disparaît; elle est remplacée par un autre type de déformation intime que j'ai appelée le *microplissement*; à plus grande profondeur encore, le microplissement cède le pas à la foliation qui l'emporte très largement.

C'est là un fait général dont j'ai pu vérifier l'exactitude partout où il me fut possible d'observer une succession suffisamment épaisse d'assises concordantes.

Je le répète, il s'agit d'une constatation de fait, indépendante de toute interprétation. C'est bien à tort que H. et G. Termier laissent supposer que, dans ma pensée, il faut y voir les phases successives d'une évolution, les roches affectées par la foliation ayant passé successivement par les stades de schistosité et de microplissement, par suite d'une augmentation progressive de l'intensité des efforts.

Dans ce domaine, deux choses sont à considérer : l'action mécanique qui a déformé les roches et orienté leurs éléments et l'action de cristallisation en rapport avec le développement du métamorphisme.

Dans la zone de schistosité de fracture, où l'arrangement originel des éléments est à peine modifié à l'intérieur des feuillets, les actions mécaniques interviennent seules; il suffit que la charge soit suffisante, c'est-à-dire que les roches soient portées sous le niveau du front supérieur de schistosité; il y a simplement rupture suivant des joints parallèles.

Dans la zone de schistosité de flux, la fissilité de la roche subsiste suivant une orientation déterminée, généralement oblique à la stratification, comme dans le cas du clivage de fracture; mais les constituants de la roche prennent une orientation conforme à celle des feuillets dans toute l'épaisseur de ceux-ci. Les actions de métamorphisme interviennent, et il y a lieu de distinguer deux phases de cristallisation : la première relativement hâtive a permis la formation de certains porphyroblastes comme la magnétite des phyllades cambriens de l'Ardenne; lorsque le clivage s'est produit, la matière s'est étirée et, autour de ces cristaux, se sont développés des halos d'étirement dans le plan des feuillets, en rapport avec l'orientation du longrain; c'est alors qu'intervient la seconde phase correspondant à la production de la schistosité de flux avec allongement des minéraux de néoformation suivant les feuillets. On voit ainsi se superposer les effets de l'action de cristallisation et de l'action mécanique.

Les microplis n'ont pu se former qu'après cristallisation des minéraux phylliteux (micas, séricite, etc.) parallèlement à la stratification. Ces minéraux se sont facilement déformés, lorsqu'est intervenue ensuite l'action mécanique de façon à former les microplis. J'ai montré par une série d'exemples (4) que les plans axiaux de ces petits plis sont disposés obliquement aux strates comme le seraient des joints de schistosité; j'ai montré aussi que ces microplis sont souvent accentués par des joints parallèles à leur plan axial, qui donnent exactement l'apparence d'un clivage schisteux. Dans la zone de microplissement, le métamorphisme a précédé la déformation mécanique; les joints plus ou moins apparents de schistosité oblique qui affectent les roches microplissées sont en rapport avec les

microplis; ils ne leur sont certainement pas antérieurs et il serait inexact de prétendre qu'une roche microplissée a passé successivement par la schistosité de fracture, puis par celle de flux avant de prendre son aspect actuel. Il n'en est pas moins vrai que schistosité et microplissement sont apparentés, et procèdent de contraintes identiques, mais celles-ci s'exercent sur un matériel plus déformable, sous le front inférieur de schistosité.

La foliation s'observe déjà dans la zone de microplissement où existent souvent des alternances de ces deux types d'évolution en rapport avec la nature lithologique originelle. On peut penser que la cristallisation plus large des roches affectées par la foliation fait disparaître le microplissement ou en empêche le développement, suivant les idées de C. O. Swanson ([5]) : à un degré élevé de métamorphisme, au lieu de la schistosité, se développe la structure gneissique grâce à la haute température qui facilite les ruptures, et aussi parce que les minéraux en paillettes et en aiguilles, caractéristiques d'une évolution moins avancée, font place à des minéraux d'une tout autre forme.

Ces transformations se sont faites hâtivement comme dans les roches microplissées, avant qu'intervienne l'action mécanique. En effet, dans des gneiss fins, on observe souvent des plis serrés de petite taille, dont la foliation épouse exactement l'allure. Il n'y a donc aucune raison de supposer que la foliation s'est produite après que les roches avaient passé par les phases de schistosité et de microplissement. C'est ce que j'ai fait remarquer, de façon moins explicite peut-être, dans ma Note au Congrès d'Alger en 1952.

(*) Séance du 20 février 1956.

([1]) H. et G. Termier, *L'évolution de la Lithosphère*. I. *Pétrogénèse*, Masson et C[ie], Paris, 1956, *voir* p. 320 et 321 : Schistosité.

([2]) Il s'est produit, dans la pensée de H. et G. Termier, une confusion entre la définition du « fracture cleavage » de Balk et ma conception de la « schistosité de fracture ».

([3]) P. Fourmarier, *Congrès géol. intern.*, XIX[e] session, Alger, 1952, fasc. 3, p. 117.

([4]) P. Fourmarier, *Archives des Sciences*, 4, fasc. 1, 1951, p. 5-23; *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 75, *Bull.*, 1952, p. 181-194.

([5]) C. O. Swanson, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 52, 1941, p. 1245-1269.

NOMINATIONS.

M. **Albert Pérard** est désigné pour faire une *Lecture* en la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1956.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Jacques Hadamard**, **Louis de Broglie**, **Gaston Dupouy**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Maurice Caullery**, **Paul Pascal**, **Pierre Pruvost**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Maurice Gignoux*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à chacune des deux Chaires suivantes, vacantes au Collège de France :

1° Chaire d'Algèbre et Géométrie.

(Renvoi à la Section de Géométrie.)

2° Chaire de Chimie organique des hormones.

(Renvoi à la Section de Chimie.)

M. **Kazimierz Kuratowski**, Directeur de l'Institut mathématique de l'Académie polonaise des sciences, à Varsovie, adresse les condoléances des mathématiciens polonais à l'occasion de la mort de M. *Émile Borel*.

M. **Jacques Bourcart** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Emmanuel de Martonne*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Informe de la tercera Conferencia sobre los problemas de nutricion en la America latina. Caracas, Venezuela, del* 19 *al* 28 *octubre de* 1953.

2° Nouvelle Encyclopédie agricole. *Cultures tropicales.* I. *Plantes vivrières*, par Raoul Cerighelli.

ALGÈBRE. — *Structures complexes invariantes sur les groupes de Lie semi-simples.* Note (*) de M. **Akihiko Morimoto**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans cette Note on démontre l'existence d'une structure complexe invariante par les translations à gauche sur tout groupe de Lie réel de dimension paire dont l'algèbre de Lie est produit direct d'une algèbre de Lie semi-simple et d'une algèbre de Lie abélienne.

1. Soit $\mathfrak{g}$ une algèbre de Lie réelle semi-simple de dimension paire et $\mathfrak{g}^c$ la complexifiée de $\mathfrak{g}$. D'après un théorème de E. Cartan on sait qu'il existe une forme compacte $\mathfrak{g}_u$ de $\mathfrak{g}^c$ et un automorphisme involutif σ de $\mathfrak{g}_u$ tel que

$$\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_1 + \sqrt{-1}\,\mathfrak{g}_{-1},$$

où $\mathfrak{g}_1$ est le sous-espace des éléments de $\mathfrak{g}_u$ de la forme $X + \sigma X\,(X \in \mathfrak{g}_u)$ et où $\mathfrak{g}_{-1}$ est le sous-espace des éléments de $\mathfrak{g}_u$ de la forme $X - \sigma X (X \in \mathfrak{g}_u)$. On désignera encore par σ le prolongement de σ en automorphisme de $\mathfrak{g}^c$. On définit un automorphisme π réel involutif de $\mathfrak{g}^c$ en posant

$$\pi X = \sigma \overline{X}$$

où $\overline{X}$ est l'élément conjugué de X par rapport à $\mathfrak{g}_u$; l'élément πX est l'élément conjugué de X par rapport à $\mathfrak{g}$.

On sait (¹) que, pour tout automorphisme involutif σ de $\mathfrak{g}_u$, on peut trouver une sous-algèbre de Cartan $\mathfrak{t}_u$ de $\mathfrak{g}_u$ stable par σ et que, dans l'ensemble des racines à la sous-algèbre de Cartan $\mathfrak{t}_u^c$ de $\mathfrak{g}^c$ engendrée par $\mathfrak{t}_u$, il existe un ordre lexicographique tel que la permutation induite par σ sur cet ensemble conserve le signe des racines. Comme σ laisse stable la sous-algèbre $\mathfrak{t}_u$ on peut décomposer $\mathfrak{t}_u$ en somme directe du sous-espace $\mathfrak{t}_1$ des éléments de la forme $H + \sigma H$ et du sous-espace $\mathfrak{t}_{-1}$ des éléments de la forme $H - \sigma H$ avec $H \in \mathfrak{t}_u$. Soient $\{H_1, \ldots, H_p\}$ une base de $\mathfrak{t}_1$ et $\{H_{p+1}, \ldots, H_{2m}\}$ une base de $\mathfrak{t}_{-1}$, où $2m$ est le rang de $\mathfrak{g}^c$ qui est nécessairement pair puisque la dimension de $\mathfrak{g}$ est paire. Posons

$$H'_i = \begin{cases} H_i & \text{pour } i = 1, \ldots, p, \\ \sqrt{-1}\,H_i & \text{pour } i = p+1, \ldots, 2m. \end{cases}$$

Soit $\mathfrak{m}_1$ le sous-espace complexe engendré par les éléments $H'_1 + \sqrt{-1}\,H'_{m+1}$, $H'_2 + \sqrt{-1}\,H'_{m+2}$, ..., $H'_m + \sqrt{-1}\,H'_{2m}$ et les vecteurs propres non nuls X_α correspondant aux racines α positives et soit $\mathfrak{m}_2$ le sous-espace complexe engendré par les éléments $H'_1 - \sqrt{-1}\,H'_{m+1}$, $H'_2 - \sqrt{-1}\,H'_{m+2}$, ..., $H'_m - \sqrt{-1}\,H'_{2m}$ et les éléments X_α pour les racines négatives. Il est facile de vérifier que $\mathfrak{m}_1$ et $\mathfrak{m}_2$ sont des sous-algèbres complexes de $\mathfrak{g}^c$ et que $\mathfrak{g}^c$ est somme directe des sous-espaces $\mathfrak{m}_1$ et $\mathfrak{m}_2$. D'autre part, si $X_\alpha \in \mathfrak{m}_1$, l'élément conjugué de X_α par rapport

à $\mathfrak{g}$ est égal à

$$\pi X_\alpha = \sigma \overline{X}_\alpha = \sigma(\varkappa_\alpha X_{-\alpha}) = \varkappa_\alpha X_{-\sigma(\alpha)} \in \mathfrak{m}_2$$

où $\varkappa_\alpha$ est un nombre complexe. Puisque H'_i $(i = 1, \ldots, 2m)$ est un élément de $\mathfrak{g}$ on voit que $\mathfrak{m}_1$ et $\mathfrak{m}_2$ sont conjugués l'un de l'autre relativement à $\mathfrak{g}$.

Posons $\mathfrak{k} = \mathfrak{k}_u^c \cap \mathfrak{g}$; c'est une sous-algèbre de Cartan de $\mathfrak{g}$.

Soit $\mathfrak{n}^c$ la sous-algèbre des $X \in \mathfrak{g}^c$ tels que $\mathrm{ad}(X).\mathfrak{m}_1 \subset \mathfrak{m}_1$ et $\mathrm{ad}(X).\mathfrak{m}_2 \subset \mathfrak{m}_2$. Puisque $\mathfrak{m}_1$ et $\mathfrak{m}_2$ sont conjugués par rapport à $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{n}^c$ est le sous-espace complexe engendré par la sous-algèbre $\mathfrak{n}$ des $X \in \mathfrak{g}$ tels que $\mathrm{ad}(X).\mathfrak{m}_1 \subset \mathfrak{m}_1$. On a $\mathfrak{n}^c \supset \mathfrak{k}^c$. On ne peut avoir $\mathfrak{n}^c \neq \mathfrak{k}^c$ car dans ce cas, il existerait une racine $\alpha < 0$ telle que $X_\alpha \in \mathfrak{n}^c$ et l'on aurait $[X_\alpha, X_{-\alpha}] \in \mathfrak{m}_1$, donc $[X_\alpha, [X_\alpha, X_{-\alpha}]] \in \mathfrak{m}_1$ ce qui est exclu puisque $X_\alpha \in \mathfrak{m}_2$. On a donc $\mathfrak{k} = \mathfrak{n}$.

Le même raisonnement s'applique au cas où $\mathfrak{g}$ est une algèbre de Lie réductive de dimension paire et démontre le

LEMME. — *Soit $\mathfrak{g}$ une algèbre de Lie réelle réductive de dimension paire. Il existe une sous-algèbre de Cartan $\mathfrak{k}$ de $\mathfrak{g}$ et des sous-algèbres complexes $\mathfrak{m}_1$ et $\mathfrak{m}_2$ de l'algèbre $\mathfrak{g}^c$ complexifiée de $\mathfrak{g}$ qui possèdent les propriétés suivantes :*

a. $\mathfrak{m}_1$ *et* $\mathfrak{m}_2$ *sont conjugués par rapport* à $\mathfrak{g}$,

b. $\mathfrak{g}^c$ *est somme directe des sous-espaces* $\mathfrak{m}_1$ *et* $\mathfrak{m}_2$,

c. $\mathfrak{k}$ *est la sous-algèbre des* $X \in \mathfrak{g}$ *tels que* $\mathrm{ad}(X).\mathfrak{m}_1 \subset \mathfrak{m}_1$.

2. Supposons que $\mathfrak{g}$ soit l'algèbre de Lie des champs de vecteurs invariants à gauche sur un groupe de Lie connexe G. On sait ([2]) que toute décomposition de $\mathfrak{g}^c$ en somme directe de deux sous-algèbres $\mathfrak{m}_1$ et $\mathfrak{m}_2$ conjuguée par rapport à $\mathfrak{g}$ correspond à une structure complexe invariante à gauche sur G. De plus, le sous-groupe des éléments $s \in G$ tels que la translation à droite par s soit un automorphisme analytique a pour algèbre de Lie la sous-algèbre des $X \in \mathfrak{g}$ tels que $\mathrm{ad}(X).\mathfrak{m}_1 \subset \mathfrak{m}_1$. On déduit donc du lemme le

THÉORÈME. — *Soit G un groupe de Lie connexe de dimension paire dont l'algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ est réductive. Il existe sur G une infinité de structures complexes invariantes par toutes les translations à gauche et pour lesquelles, le sous-groupe des translations à droite qui sont des automorphismes analytiques a pour algèbre de Lie une sous-algèbre de Cartan de $\mathfrak{g}$.*

Remarque. — Si G est compact, les structures complexes obtenues par le procédé du lemme sont celles dont H. Samelson et H. C. Wang ont démontré l'existence ([3]).

3. Dans le cas d'un groupe non abélien, le théorème montre l'existence de structures complexes invariantes à gauche *mais non* bi-invariantes. *On n'obtient pas toutes les structures complexes de ce type par le procédé du lemme.* Par exemple, le groupe $GL(2n, R)$ admet des structures complexes invariantes à gauche et telles que le sous-groupe des translations à droite qui sont des automorphismes analytiques soit isomorphe à $GL(n, C)$. De telles structures s'obtiennent en identifiant l'algèbre de Lie réductive $\mathfrak{g}$ de $GL(2n, R)$ à

l'espace des endomorphismes de C^n considéré comme espace vectoriel *réel* de dimension $2n$. L'endomorphisme I de $\mathfrak{g}$ défini par $(IX)(u) = \sqrt{-1}\,(X(u))$ pour tout $X \in \mathfrak{g}$ et $u \in C^n$ vérifie la condition d'intégrabilité

$$[X.Y] + I[IX.Y] + I[X.IY] - [IX.IY] = 0$$

et définit donc une structure complexe invariante à gauche sur $GL(2n, R)$. Le sous-groupe des éléments $s \in GL(2n, R)$ tels que la translation à droite par S soit un automorphisme analytique a pour algèbre de Lie l'ensemble des $X \in \mathfrak{g}$ qui sont des endomorphismes complexes de C^n.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) S. MURAKAMI, *J. Math. Soc. Japan*, 5, 1953, p. 105-112; I. SATAKE, *J. Math. Soc. Japan*, 2, 1951, p. 284-305.

(2) A. FRÖLICHER, *Math. Ann.*, 129, 1955, p. 50-95.

(3) H. SAMELSON, *Portugaliæ Math.*, 12, 1953, p. 129-132; H. C. WANG, *Amer. J. Math.*, 76, 1954, p. 1-32.

THÉORIE DES GROUPES. — *Un théorème de commutation.*

Note de M. **Reiji Takahashi**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Une généralisation du théorème de commutation dans la théorie des représentations unitaires des groupes topologiques (1).

1. Soient G un groupe localement compact unimodulaire, et K_1 et K_2 deux sous-groupes compacts de G tels que $K_1 \subset K_2$ (ou $K_1 \supset K_2$); on notera dg, dk_1 et dk_2 les mesures de Haar de G, K_1 et K_2 resp. $\left(\text{on supposera que} \int_{K_1} dk_1 = 1, \int_{K_2} dk_2 = 1\right)$. On écrira $\varphi\psi$ le produit de composition de deux fonctions φ et ψ. Prenons une représentation unitaire α de dimension 1 du sous-groupe K_2 (de K_1, si l'on suppose $K_1 \supset K_2$) et considérons le sous-espace $\mathcal{H}^\alpha$ de $L^2(G)$ formé des fonctions f telles que

$$(1) \qquad f(k_1 g k_2) = \alpha(k_1)\alpha(k_2)f(g)$$

pour tout k_1 dans K_1 et tout k_2 dans K_2. Pour $i = 1, 2$, soit A_i^α la sous-algèbre auto-adjointe de $L^1(G)$ formée des fonctions sommables φ telles que $\varphi(k_i g k'_i) = \alpha(k_i)\alpha(k'_i)\varphi(g)$ pour tous k_i et k'_i dans K_i. Pour $\varphi \in A_1^\alpha (\psi \in A_2^\alpha)$ on a $\varphi f \in \mathcal{H}^\alpha (f\psi \in \mathcal{H}^\alpha)$ pour tout $f \in \mathcal{H}^\alpha$; ainsi on peut définir les opérateurs linéaires U_φ^α, et V_ψ^α par $U_\varphi^\alpha f = \varphi f$ et $V_\psi^\alpha f = f\psi$, pour $f \in \mathcal{H}^\alpha$. Soit $\mathcal{L}^\alpha (\mathcal{R}^\alpha)$ l'anneau d'opérateurs engendré par les U_φ^α, avec $\varphi \in A_1^\alpha$ (par les V_ψ^α, avec $\psi \in A_2^\alpha$). On a alors le théorème suivant :

THÉORÈME. — $(\mathcal{L}^\alpha)' = \mathcal{R}^\alpha$ *et* $(\mathcal{R}^\alpha)' = \mathcal{L}^\alpha$.

2. Remarquons que le cas où $K_1 = (e)$ est particulièrement important pour l'analyse harmonique dans les groupes d'un certain type [2] (il s'agit dans ce cas de la représentation induite de G par α de K_2). On notera encore que, si de plus $K_2 = (e)$, on retrouve le cas de la double représentation unitaire régulière.

3. Soit $\{\mathcal{H}, U_g, V_g, S\}$ la double représentation unitaire régulière de G; formons les opérateurs suivants :

$$P^\alpha = \int_{K_1}\int_{K_2} \alpha(k_1)\overline{\alpha(k_2)}\, U_{k_1} V_{k_2}\, dk_1\, dk_2, \qquad P_i^\alpha = \int_{K_i}\int_{K_i} \alpha(k_i)\overline{\alpha(k_i')}\, U_{k_i} V_{k_i'}\, dk_i\, dk_i' \qquad (i = 1, 2).$$

On vérifie aisément que P^α, P_1^α, et P_2^α sont des projecteurs dans $\mathcal{H}$, et que $P^\alpha P_1^\alpha = P_1^\alpha P^\alpha = P^\alpha$; $P^\alpha P_2^\alpha = P_2^\alpha P^\alpha = P_2^\alpha$; par suite,

$$\mathcal{H}_2^\alpha \subseteq \mathcal{H}^\alpha \subseteq \mathcal{H}_1^\alpha, \tag{2}$$

où $\mathcal{H}_i^\alpha = P_i^\alpha(\mathcal{H}^\alpha)$ pour $i = 1, 2$. Pour φ dans $L^1(G)$, on notera U_φ, V_φ les opérateurs de composition à gauche et à droite resp. par φ. Pour φ dans $L^1(G)$, définissons encore les fonctions $\varphi^\natural$ par la formule

$$\varphi^\natural(g) = \int_{K_1}\int_{K_2} \alpha(k_1)\overline{\alpha(k_2)}\, \varphi(k_1 g k_2)\, dk_1\, dk_2, \tag{4}$$
$$\varphi^{\natural_i}(g) = \int_{K_i}\int_{K_i} \alpha(k_i)\overline{\alpha(k_i')}\, \varphi(k_i g k_i')\, dk_i\, dk_i' \qquad (i = 1, 2).$$

Les sous-algèbres A_1^α et A_2^α ne sont autres que $(L^1(G))^{\natural_1}$ et $(L^1(G))^{\natural_2}$.

Lemme 1. — *Pour les fonctions φ dans $L^1(G)$, on a*

$$P^\alpha U_\varphi P^\alpha = U_{\varphi^{\natural_1}} P^\alpha = P^\alpha U_{\varphi^{\natural_1}}; \tag{5.1}$$
$$P^\alpha V_\varphi P^\alpha = V_{\varphi^{\natural_2}} P^\alpha = P^\alpha V_{\varphi^{\natural_2}}; \tag{5.2}$$
$$P^\alpha U_\varphi P_2^\alpha = U_{\varphi^\natural} P_2^\alpha = P^\alpha U_{\varphi^\natural}; \tag{5.3}$$
$$P^\alpha V_\varphi P_1^\alpha = V_{\varphi^\natural} P_1^\alpha = P^\alpha V_{\varphi^\natural}. \tag{5.4}$$

En particulier, le sous-espace $\mathcal{H}^\alpha$ réduit les opérateurs U_φ, $\varphi \in A_1^\alpha$ et V_ψ, $\psi \in A_2^\alpha$; les opérateurs U_φ^α et V_ψ^α définis dans le n° 1 ne sont autres que les traces sur $\mathcal{H}^\alpha$ de U_φ et V_ψ respectivement.

Lemme 2. — *L'opérateur identité dans l'espace $\mathcal{H}^\alpha$ peut être approché fortement par les opérateurs de la forme U_φ^α avec $\varphi \in A_1^\alpha \cap L(G)$, ou par ceux de la forme V_ψ^α avec $\psi \in A_2^\alpha \cap L(G)$, $L(G)$ étant l'espace vectoriel formé par les fonctions continues à support compact.*

Ce lemme montre que l'on a

$$\mathcal{L}^\alpha = (U_\varphi^\alpha;\ \varphi \in A_1^\alpha \cap L(G))'', \qquad \mathcal{R}^\alpha = (V_\psi^\alpha;\ \psi \in A_2^\alpha \cap L(G))''. \tag{6}$$

Définition. — Un élément x de $\mathcal{H}$ est dit borné à gauche sur $\mathcal{H}^\alpha$ (borné à droite sur $\mathcal{H}^\alpha$) si $V_f x \in \mathcal{H}^\alpha$ ($U_f x \in \mathcal{H}^\alpha$) pour tout f dans $\mathcal{H}^\alpha \cap L(G)$, et s'il existe un opérateur borné A^α dans l'espace $\mathcal{H}^\alpha$ tel que

$$V_f x = A^\alpha f \quad (U_f x = A^\alpha f) \qquad \text{pour tout } f \text{ dans } \mathcal{H}^\alpha \cap L(G). \tag{7}$$

Remarquons que, pour un élément x borné à gauche (à droite) sur $\mathcal{H}^\alpha$, l'opérateur A^α satisfaisant à (7) est unique; on le notera U_x^α (V_x^α). Il est clair que les $\varphi \in A_1^\alpha \cap L(G)$ ($\psi \in A_2^\alpha \cap L(G)$) sont bornés à gauche (à droite) sur $\mathcal{H}^\alpha$, comme éléments de $\mathcal{H}$, et leurs opérateurs correspondants A^α ne sont autres que U_φ^α ou V_ψ^α au sens précédent.

PROPOSITION 1. — *Soit x un élément de $\mathcal{H}_1^\alpha$ borné à gauche sur $\mathcal{H}^\alpha$ et soit A un opérateur dans $\mathcal{H}^\alpha$ tel que $A^\alpha V_\psi^\alpha = V_\psi^\alpha A^\alpha$ pour tout $\psi \in A_2^\alpha$. Alors l'élément $A^\alpha P^\alpha x$ est aussi borné à gauche sur $\mathcal{H}^\alpha$ et l'on a*

(8) $$U_{A^\alpha P^\alpha x}^\alpha = A^\alpha U_x^\alpha P_2^\alpha.$$

PROPOSITION 2. — *Soit y un élément de $\mathcal{H}_2^\alpha$ borné à droite sur $\mathcal{H}^\alpha$, et soit B^α un opérateur dans $\mathcal{H}^\alpha$ tel que $B^\alpha U_\varphi^\alpha = U_\varphi^\alpha B^\alpha$ pour tout $\varphi \in A_1^\alpha$. Alors l'élément $P_2^\alpha B^\alpha y$ est aussi borné à droite sur $\mathcal{H}^\alpha$ et l'on a*

(9) $$V_{P_2^\alpha B^\alpha y} = B^\alpha V_y^\alpha.$$

4. *Démonstration du théorème.* — On aura besoin du lemme suivant :

LEMME 3. — *Si A^α est un opérateur dans $\mathcal{H}^\alpha$ commutant avec tous les V_ψ^α, $\psi \in A_2^\alpha$, et si y est un élément de $\mathcal{H}_2^\alpha$ borné à droite sur $\mathcal{H}^\alpha$ on a*

(10) $$V_y^\alpha A^\alpha = A^\alpha V_y^\alpha.$$

Pour démontrer le théorème, il suffit de montrer l'inclusion $(\mathcal{R}^\alpha)' \subset \mathcal{L}^\alpha$, puisque $U_\varphi^\alpha V_\psi^\alpha = V_\psi^\alpha U_\varphi^\alpha$ pour tout φ dans A_1^α et tout ψ dans A_2^α. Tout revient donc à démontrer que, si A^α est dans $(\mathcal{R}^\alpha)'$, c'est-à-dire si $A^\alpha V_\psi^\alpha = V_\psi^\alpha A^\alpha$ pour tout ψ dans A_2^α, alors $A^\alpha B^\alpha = B^\alpha A^\alpha$ pour tout B^α qui permute à tous les U_φ^α avec φ dans A_1^α. Or, en vertu de la proposition 2, un tel opérateur B^α est limite forte d'opérateurs de la forme V_y^α avec y dans $\mathcal{H}_2^\alpha$ bornés à droite sur $\mathcal{H}^\alpha$; par suite la relation à démontrer est une conséquence immédiate du lemme 3. C. Q. F. D.

5. *Remarque.* — Dans le cas où le sous-groupe K_1 est invariant dans G (par exemple, si $K_1 = (e)$), le théorème peut aussi être démontré comme conséquence du cas de la double représentation régulière : en effet, on aura dans ce cas $U_g P^\alpha = P^\alpha U_g$ pour tout g dans G, donc $U_f P^\alpha = P^\alpha U_f$ pour tout f dans $L^1(G)$. Si B^α est dans $(\mathcal{L}^\alpha)'$, c'est-à-dire $B^\alpha U_\varphi^\alpha = U_\varphi^\alpha B^\alpha$ pour tout φ dans A_1^α, l'opérateur $B = B^\alpha P^\alpha$ défini dans $\mathcal{H}$ tout entier permute à tous les U_f avec $f \in L^1(G)$. En supposant le théorème du cas classique, on en conclut que B est limite forte d'opérateurs de la forme V_f avec f dans $L(G)$. Par suite B^α est limite forte d'opérateurs de la forme V_ψ^α avec $\psi = (f)^{\natural_2}$ dans $A_2^\alpha \cap L(G)$ (lemme 1). B^α permutera donc à tous les opérateurs A^α tels que $A^\alpha V_\psi^\alpha = V_\psi^\alpha A^\alpha$ pour $\psi \in A_2^\alpha$, c'est-à-dire à tous les A^α dans $(\mathcal{R}^\alpha)'$: $(\mathcal{L}^\alpha)' \subset (\mathcal{R}^\alpha)'' = \mathcal{R}^\alpha$.

L'auteur ignore si le théorème reste vrai sans l'hypothèse que l'un des groupes K_1, K_2 contient l'autre (dans le cas où $\alpha \equiv 1$).

([1]) *Voir* R. Godement, *J. Math. pures et appl.*, **30**, 1951, p. 1-110, et I. E. Segal, *Ann. Math.*, **51**, 1951, 293-298. La méthode de démonstration est une adaptation de celle de Godement à la présente situation.

Voir F. I. Mautner, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, **37**, 1951, p. 529-533.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le calcul des limites de Cauchy dans la théorie des équations différentielles ordinaires.* Note (*) de M. **Aurel Wintner**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Désignons par $\{a, b\}$ le dicylindre $(|z| < a, |w| < b)$ des variables complexes z, w et supposons que $f(z, w)$ soit une fonction holomorphe dans $\{a, b\}$. Avec la condition initiale $(z, w) = (0, 0)$, considérons la solution de l'équation différentielle

$$(1) \qquad \frac{dw}{dz} = f(z, w); \qquad w(0) + 0.$$

D'après un théorème fondamental de Cauchy, les équations (1) ont une solution unique $w = w(z)$, holomorphe dans un cercle $|z| < R$ de rayon $R = R(f)$ suffisamment petit. Le lemme suivant contient une limitation inférieure de la valeur de $R = R(f)$:

Considérons une fonction $f(z, w)$ holomorphe dans $\{a, b\}$ et une fonction $F(r, s)$ continue dans le rectangle réel $(0 \leq r < a, 0 \leq s < b)$. Supposons que nous ayons

$$(2) \qquad |f(z, w)| \leq F(|z|, |w|)$$

pour chaque point (z, w) de $\{a, b\}$. Avec la condition initiale $(r, s) = (0, 0)$, considérons une solution $s = s(r)$ de l'équation différentielle

$$(3) \qquad \frac{ds}{dr} = F(r, s); \qquad s(0) = 0.$$

Supposons que la solution $s = s(r)$ existe dans un intervalle $0 \leq r < c$. Alors la solution $w = w(z)$ des équations (1) est holomorphe dans le cercle $|z| < c$.

Il se peut que la solution $s(r)$ des équations (1) ne soit pas unique, la fonction $F(r, s)$ n'étant que continue. Si l'on a plus d'un $s(r)$, l'assertion du lemme est valable pour chaque $s(r)$. Remarquons que la fonction $s(r)$ ne peut pas devenir négative; c'est évident à cause des équations (3) parce que la fonction F est non négative en vertu de la condition (2).

Sous la restriction que la fonction continue $F(r, s)$ satisfasse à la *condition de Lipschitz* (dans le rectangle *fermé :* $0 \leq r \leq a$; $0 \leq s \leq b$), une inégalité équivalente à l'assertion du lemme a été trouvée par H. Nakano ([1]). Mais la démonstration est possible sans aucune restriction supplémentaire sur la fonction continue $F(r, s)$ (dans le rectangle *non fermé :* $0 \leq r < a$, $0 \leq s < b$).

D'ailleurs il est possible de constater l'inégalité

$$(4)\qquad \max_{|z|=r} |w(z)| \leqq s(r) \qquad (0 \leqq |z| = r < c \leqq a).$$

On peut prouver l'assertion générale du lemme, aussi bien que l'information supplémentaire (4), par une adaptation (au domaine complexe) de considérations bien connues dans le domaine réel ([2]).

Le lemme peut s'interpréter comme une extension curieuse du *calcul des limites* de Cauchy. En effet, Cauchy suppose que f et F soient des séries de puissances

$$f(z, w) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} c_{mn} z^m w^n, \qquad F(z, W) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} C_{mn} z^m W^n,$$

que les coefficients satisfassent aux inégalités $|c_{mn}| \leqq C_{mn}$ et que la fonction majorante F soit holomorphe dans le dicylindre $\{a, b\}$ de f. Il est évident que ces hypothèses impliquent les inégalités

$$(5)\qquad \left| \frac{\partial^{m+n} f(z, w)}{\partial z^m \partial w^n} \right| \leqq \frac{\partial^{m+n} F(r, s)}{\partial r^m \partial s^n}$$

$(r = |z| < a,\ s = |w| < b)$ pour des paires arbitraires (m, n) de nombres entiers non négatifs. La conclusion de Cauchy est que la solution $w(z)$ des équations (1) doit être holomorphe dans le cercle $|z| < c$ si la solution $W(z)$ des équations

$$(1\ bis)\qquad \frac{dW}{dz} = F(z, W), \qquad W(0) = 0$$

est holomorphe dans $|z| < c$. D'ailleurs il ressort des conclusions de Cauchy qu'on a les inégalités

$$\left| \frac{d^k w(z)}{dz^k} \right| \leqq \frac{d^k W(r)}{dr^k} \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots)$$

$(0 \leqq r = |z| < c \leqq a)$. Remarquons que le cas $k = 0$ de ces inégalités est l'inégalité (2). Mais la supposition (3) du lemme n'est que le cas $(m, n) = (0, 0)$ des inégalités (5) de Cauchy.

(*) Séance du 20 février 1956.

([1]) *Proc. Imp. Acad. Japan*, 8, 1932, p. 29-31.

([2]) *Cf.* G. PERRON, *Math. Ann.*, 76, 1915, p. 471-484.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Étude et applications de la notion d'effilement à la frontière de Martin.* Note de Mlle **LINDA NAÏM**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur reprend une notion d'effilement introduite antérieurement; un nouveau critère permet diverses applications au principe du maximum et au problème de Dirichlet.

1. — On a introduit récemment ([1]) dans l'espace formé par un espace de Green Ω et sa frontière de Martin Δ la notion d'ensemble effilé, et la topologie fine $\mathcal{C}$ dans laquelle les voisinages d'un point Q sont les ensembles contenant ce point et de complémentaire effilé en Q; et on a caractérisé les points minimaux comme les points de Δ où Ω n'est pas effilé.

On va utiliser cette notion d'effilement pour étudier l'extrémisation ([2]) d'une fonction harmonique positive; les résultats obtenus conduisent à un principe du maximum très amélioré, et permettent d'approfondir l'allure à la frontière de la solution du problème de Dirichlet avec la frontière de Martin, développé par M. Brelot dans les deux Notes ([3]) dont on adopte ici la terminologie et les notations.

2. — *Extrémisation d'une fonction harmonique* > 0 *pour un ensemble de* Ω. Le cas d'une fonction minimale fournit d'abord un critère :

Théorème 1. — *Critère d'effilement en un point minimal. Pour qu'un ensemble* $E \subset \Omega$ *soit effilé au point* Q *minimal, il faut et il suffit que l'extrémisation de* K (Q, M) *pour* $\Omega - E$ *ne conserve pas cette fonction.*

Cela résulte essentiellement de ce que l'extrémale pour une intersection est majorée par la somme des extrémales, et de la propriété (M. Brelot), pour toute extrémale d'une fonction minimale u, d'être égale à u ou à un potentiel de Green.

Les points de Δ où E est effilé forment une réunion dénombrable de compacts, et il y a extension du théorème 1 selon le

Théorème 2. — *Pour qu'une fonction* h *harmonique* > 0 *dans* Ω *soit invariante par extrémisation pour* $\Omega - E$, *il faut et il suffit que les points d'effilement de* E *forment un ensemble* h*-négligeable* (*c'est-à-dire de* h*-mesure harmonique nulle*).

Dans tous les cas, la plus grande minorante harmonique de $\mathcal{E}_h^{\Omega-E}$ est égale à la h-mesure harmonique dans Ω de l'ensemble des points où E n'est pas effilé, ce qui donne de plus un critère pour que cette extrémale soit un potentiel de Green.

Dans la suite, h désignera une fonction harmonique > 0 fixée.

3. *Principe du maximum.*

Théorème 3. — *Soit dans l'espace de Green* Ω, u *sousharmonique; on suppose que* u/h *est bornée supérieurement, et que pour tout point* Q *minimal n'appartenant pas à un ensemble faiblement* h*-négligeable* (*c'est-à-dire de* h*-mesure harmonique intérieure nulle*), *il existe un ensemble non effilé en* Q *sur lequel* lim sup u/h *en* Q $\leqq 0$; *alors* $u \leqq 0$.

On voit que la plus petite majorante harmonique de u^+ est invariante par extrémisation pour le complémentaire de l'ensemble où $u^+ \leqq \varepsilon h (\varepsilon > 0)$, ce qui entraîne $u^+ = 0$.

Application. Considérons f réelle sur Δ. On sait ([3]) que l'enveloppe supérieure des fonctions u dans Ω, qui sont sousharmoniques ou $-\infty$, et satisfont chacune à u/h bornée supérieurement et lim sup $(u/h) \leqq f$ en tout point-frontière

est $+\infty$, $-\infty$, ou harmonique, et notée $\underline{\mathcal{Q}}_{f,h}$(4). *Remplaçons la condition-frontière par celle que pour chaque u, il existe, pour tout point* Q *minimal, un ensemble non effilé en* Q *sur lequel* lim sup u/h en $Q \leq f(Q)$; *alors l'enveloppe supérieure des u est encore* $\underline{\mathcal{Q}}_{f,h}$, *et minore donc l'enveloppe analogue définie à partir des* v *surharmoniques ou* $+\infty$.

4. — *Allure à la frontière de la solution* $\mathcal{Q}_{f,h}$.

Théorème 4. — *Soit* v *un potentiel de Green de masses* >0 *dans* Ω; *les points minimaux où* $\limsup_{\mathfrak{F}} (v/h) > 0$ *forment un ensemble h-négligeable.*

Car les points minimaux finement adhérents à l'ouvert où $(v/h) > \varepsilon > 0$ (points de non effilement) forment un ensemble h-négligeable, l'extrémale de h pour le complémentaire étant un potentiel de Green.

Corollaire. — *Si* A *est le support compact de la mesure canonique associée à u harmonique* >0 *dans* Ω, *les points minimaux de* $\Delta - A$ *où* $\limsup_{\mathfrak{F}}(u/h) < 0$ *forment un ensemble h-négligeable.*

Soulignons le cas particulier important d'une fonction minimale $K(Q, M)$ $(Q \in \Delta)$, avec $A = \{Q\}$.

Dans un Mémoire de M. Brelot en cours d'impression au *Journal de Mathématiques*, et s'appliquant en particulier à la frontière de Martin, un filtre $\mathfrak{F}$ convergeant vers un point-frontière Q est dit *fortement h-régulier* s'il existe au voisinage de Q dans Ω une fonction v surharmonique >0 telle que $(v/h) \underset{\mathfrak{F}}{\rightarrow} 0$, et que v/h admette une borne inférieure >0 hors de tout voisinage de Q; cela équivaut à ce que pour les voisinages δ assez petits de Q, $(1/h)\mathcal{E}_h^{\delta\cap\Omega} \underset{\mathfrak{F}}{\rightarrow} 0$, et entraîne que $\mathfrak{F}$ soit *h-régulier* c'est-à-dire que pour toute f finie continue

$$\frac{1}{h}\mathcal{Q}_{f,h} \underset{\mathfrak{F}}{\rightarrow} f(Q)$$

ou encore que pour toute f bornée supérieurement

$$\limsup_{\mathfrak{F}} \frac{1}{h}\overline{\mathcal{Q}}_{f,h} \leq \limsup \text{ de } f \text{ en } Q.$$

Appelons ici *pseudo fortement h-régulier* un point minimal Q dont le filtre des voisinages fins est fortement h-régulier. Le théorème 4 entraîne aussitôt :

Théorème 5. — *Les points minimaux non pseudo fortement h-réguliers forment un ensemble h-négligeable.*

Ainsi pour f finie continue, $\mathcal{Q}_{f,h}$ est l'unique fonction u harmonique dans Ω, telle que u/h soit bornée, et admette en tout point pseudo fortement h-régulier, ou même seulement hors d'un ensemble faiblement h-négligeable, une pseudo-limite (ou limite fine) égale à f.

On voit de plus que *les filtres des voisinages fins des points pseudo fortement h-réguliers satisfont aux conditions* A_h, B_h *de l'ancienne axiomatique* (3).

([1]) L. NAIM, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1907. Pour un ensemble $E \subset \Omega$, une forme équivalente de l'effilement en un point Q ($\notin E$) est la suivante : Q isolé de $E \cup \{Q\}$, sinon existence dans Ω d'une mesure $m > 0$ telle que

$$\int K(Q, P)\, dm(P) < \liminf_{M \to Q,\, M \in E} \int K(M, P)\, dm(P).$$

([2]) M. BRELOT, *J. de Math.*, 26, 1945, p. 1-32. Rappelons que l'extrémale $\mathcal{E}_v^E$ de v surharmonique > 0 pour un ensemble E de Ω est la plus petite fonction surharmonique > 0 majorant v quasi-partout hors de E.

([3]) M. BRELOT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 142, et 242, 1956, p. 327.

([4]) On rappelle aussi que $\overline{\mathcal{D}}_{f,h} = -\underline{\mathcal{D}}_{-f,h} \geqq \underline{\mathcal{D}}_{f,h}$; lorsqu'il y a égalité avec valeur finie, la valeur commune est la « solution $\mathcal{D}_{f,h}$ ». C'est le cas si f est finie continue.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Détermination de la famille des polynomes orthogonaux dont les dérivés sont orthogonaux.* Note (*) de M. **ROBERT CAMPBELL**, présentée par M. Joseph Pérès.

A l'aide de la relation de récurrence des polynomes orthogonaux, l'auteur détermine tous ceux de ces polynomes dont les dérivés sont orthogonaux.

M. Favard a démontré ([1]) qu'étant donnée une suite de polynomes $\{\Phi_n(x)\}$ réels, liés par la relation de récurrence

(1) $$\Phi_n = (x - a_n)\Phi_{n-1} - \lambda_n \Phi_{n-2} \qquad (n \geqq 2),$$

il est possible, *à condition que λ_n soit positif*, de déterminer une fonction croissante $\psi(x)$ (x étant réel) dont les polynomes orthogonaux soient, à un facteur près, ceux de la suite $\{\Phi_n\}$.

Ce résultat permet d'obtenir, grâce à des procédés de calcul très élémentaires, la famille la plus générale des suites de polynomes $\{P_n(x)\}$ orthogonaux avec un certain poids $\psi(x)$ et tels que la suite des polynomes dérivés $\{P'_n(x)\}$ constitue aussi une suite de polynomes orthogonaux avec un poids ψ_1 (ψ_1 étant ou non différent de ψ).

Pour entreprendre cette recherche, nous supposons avec M. Favard que la normalisation des $P_n(x)$ est telle que leur terme de plus haut degré ait pour coefficient 1. Dans ces conditions la relation (1) s'écrit, d'une part, pour les P_n et, d'autre part, pour les P'_n :

(2) $$P_n = (x + r_n)P_{n-1} - C_n P_{n-2};$$

(3) $$P'_n = \frac{n}{n-1}(x + \rho_n)P'_{n-1} - \gamma_n P'_{n-2};$$

mais l'équation dérivée de (2) s'écrivant

(4) $$P'_n = (x + r_n)P'_{n-1} - C_n P'_{n-2} + P_{n-1},$$

il est possible d'éliminer le terme xP'_{n-1} entre (3) et (4), d'où il résulte que P_{n-1} est alors nécessairement une combinaison linéaire de P'_n, P'_{n-1} et P'_{n-2} ;

$$(5) \qquad P_{n-1} = \frac{1}{n} P'_n + (\rho_n - r_n) P'_{n-1} + \left(C_n - \frac{n-1}{n} \gamma_n \right) P'_{n-2},$$

(5) étant valable pour tout n, on peut remplacer, dans (2), P_n, P_{n-1} et P_{n-2} par leurs valeurs tirées de (5), et il doit en résulter que la combinaison linéaire alors obtenue est identiquement nulle, ce qui fournit quatre équations aux différences finies pour les quatre inconnues r_n, ρ_n, C_n, γ_n. Réciproquement d'ailleurs, si le système de ces quatre équations est vérifié, il en est de même de (2) et de (5), donc de (3). Le système allégué est le suivant :

$$(6) \qquad (n-1)\rho_n - (n-2) r_n = (n+1)\rho_{n+1} - n r_{n+1} \qquad (n > 2),$$

$$(7) \qquad \left[\gamma_{n+1} - \gamma_n \left(1 - \frac{2}{n} \right) \right] - \left[C_{n+1} - C_n \left(1 - \frac{2}{n-1} \right) \right] = (\rho_n - r_n)^2 \qquad (n > 3),$$

$$(8) \qquad (n-1)[\rho_n + \rho_{n-1} - 2 r_n]\gamma_n + n [r_n + r_{n-1} - 2\rho_{n-1}] C_n = 0, \qquad (n > 4),$$

$$(9) \qquad \frac{C_n C_{n-1}}{n-2} - 2\frac{C_n \gamma_{n-1}}{n-1} + \frac{\gamma_n \gamma_{n-1}}{n} = 0 \qquad (n > 5).$$

(Pour $n < 5$, les équations précédentes ne sont pas toutes valables, mais celles qui les remplacent se forment aisément.)

La résolution de l'équation (9) montre que la quantité $U_n = (n C_n)/[(n-1)\gamma_n]$ ne peut valoir que 1 ou $(n+q)/(n+q+1)$ (q étant une constante).

a. Si $U_n = 1$, on trouve facilement que r_n est une fonction linéaire de n, et C_n un trinome du second degré (exemple : les polynomes L_n^α de Laguerre). Comme sous-cas, r_n peut être une constante (exemple : polynomes de Hermite).

b. Si $U_n = (n+q)/(n+q+1)$, on trouve (R et k étant des constantes)

$$r_n = \frac{1}{2}(q+1)\mu_n + R,$$

$$\mu_n = \rho_n - r_n = \frac{k}{(2n+q+1)(2n+q-1)},$$

$$C_n = H^2 \frac{\left(2n+q-1-\frac{k}{2H}\right)\left(2n+q-1+\frac{k}{2H}\right)(n+q)(n-1)}{(2n+q)(2n+q-2)(2n+q-1)^2}.$$

On constate aisément que, à cette famille appartiennent les polynomes de Jacobi $P_n^{\alpha,\beta}$, obtenus pour

$$H = 1, \qquad \alpha = q + 1 - \frac{k}{2}, \qquad \beta = q + 1 + \frac{k}{2},$$

ainsi que leurs cas particuliers usuels (polynomes de Gegenbauer, de Legendre et de Tchebycheff).

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 2052.

TOPOLOGIE. — *Sur l'homologie de l'espace fonctionnel S_m^X et la structure homologique de X.* Note (*) de M. **Sibe Mardešić**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

M. K. Borsuk a posé le problème suivant : Si X est un compact de dimension $k < \infty$ et S_m une sphère à m dimensions, $k \leqq m$, l'homologie de l'espace fonctionnel S_m^X dépend-t-elle seulement de la structure homologique de X ? Dans la présente Note on donne une réponse affirmative, lorsqu'il s'agit des groupes d'homologie $H^p(S_m^X, G)$ de dimensions $0 \leqq p \leqq m - k$.

Si X est un compact (métrique) de dimension $k < \infty$ et S_m la sphère à m dimensions, $k \leqq m$, l'espace S_m^X de toutes les transformations continues $f : X \to S_m$ est bien déterminé ([1]). Plusieurs théories d'homologie dans S_m^X donnent des groupes d'homologie isomorphes, comme il résulte d'une Note antérieure ([2]); pour ces groupes nous adoptons la notation commune $H^p(S_m^X, G)$.

Voici le résultat principal de la présente Note :

Théorème 1. — *Le groupe d'homologie* $H^p(S_m^X, G)$, $0 \leqq p \leqq m - k$ *(G étant un groupe abélien quelconque des coefficients) dépend seulement du groupe de cohomologie à coefficients entiers* $H_k(X)$, *ou dualement, du groupe d'homologie* $H^k(X, P)$ *à coefficients réels* mod 1.

Ce théorème donne la solution du problème 2, posé par M. K. Borsuk ([3]), lorsqu'il s'agit des dimensions p, $0 \leqq p \leqq m - k$.

Si $0 \leqq p < m - k$, l'assertion est juste, car $H^p(S_m^X, G) = 0$, ce qu'on voit aisément. Dans le cas $p = m - k$ l'assertion résulte du théorème que voici :

Théorème 2. — *Soient* X, X' *deux compacts de dimension k et g un homomorphisme du groupe de cohomologie* $H_k(X)$ *(à coefficients entiers) dans le groupe correspondant* $H_k(X')$, *g induit un homomorphisme* $\Phi = \Phi(g)$:

$$H^{m-k}(S_m^X, G) \to H^{m-k}(S_m^{X'}, G)$$

satisfaisant aux relations

$$\Phi(g'g) = \Phi(g')\,\Phi(g) \qquad (1)$$

et

$$\Phi(1) = 1, \qquad (2)$$

1 *désignant l'homomorphisme identique.*

La démonstration de ce théorème est basée sur le théorème suivant :

Théorème 3. — *Soient* X, X' *et* Y *trois compacts,* $\dim X = \dim X' = k$, $\dim Y = l$, $k + l = m$, *et soit g un homomorphisme de* $H_k(X)$ *dans* $H_k(X')$, *g induit alors un homomorphisme* $G = G(X, X', Y; g) : H_m(XY) \to H_m(X'Y)$ *ayant les propriétés suivantes :*

a. Si $Y \subseteq Y'$, $\dim Y' = l + 1$, *alors toute classe de* $H_m(XY)$, *prolongeable sur tout* XY', *possède une image, au moyen de* G, *qui est aussi prolongeable, cette fois sur tout* $X'Y'$.

b. Si $Y = Y_1 \cup Y_2$, $Y_1 \cap Y_2 = 0$, *et si* t_i, t'^i, $i = 1, 2$, *désignent respectivement les homormorphismes naturels*

$$t_i : H_m(X\ Y) \to H_m(X\ Y_i),$$
$$t'^i : H_m(X'\ Y_i) \to H_m(X'\ Y),$$

alors

$$G(X, X', Y_1 \cup Y_2; g) = t'^1 G(X, X', Y_1; g)\, t_1 + t'^2 G(X, X', Y_2; g)\, t_2.$$

c. Si $g : H_k(X) \to H_k(X')$, $g' : H_k(X') \to H_k(X'')$, *alors*

$$G(X, X'', Y; g'g) = G(X', X'', Y; g')\, G(X, X', Y; g),$$

d. $G(X, X, Y; 1) = 1$.

Dans le cas le plus simple des polyèdres triangulés par des complexes K, K′ et L, G est donné par les relations

(3) $$G\left[\sum_i x_i^k y_i^l\right]_{KL} = \left[\sum_i x'^k_i y_i^l\right]_{K'L},$$

(4) $$[x'^k_i]_{K'} = g[x_i^k]_K,$$

x_i^k, x'^k_i, y_i^l étant des chaînes appartenant aux complexes K, K′ et L respectivement, et $[x^k]_K$ désignant la classe de cohomologie de x^k dans le complexe K.

Afin d'en déduire le théorème 2, nous employerons essentiellement le fait [démontré dans la Note citée (²)] que

(5) $$H^p(S_m^X, G) \approx H_X^p(S_m, G),$$

ce qui nous permet de remplacer dans le théorème 2, le premier groupe par le second [pour la définition de ce groupe voir aussi la Note citée (²)].

Considérons maintenant un X-cycle $(m-k)$, dimensionnel quelconque $z^{m-k} = (X z^{m-k}, f)$ de S_m. Soit $[f]$ la classe d'homotopie contenant f et soit $D[f] \in H_m(X\,Y)$, $Y = \| z^{m-k} \|$ le degré de $[f]$ (⁴). Le théorème de classification des transformations continues d'un compact à m dimensions dans S_m (⁴) assure l'existence d'une classe d'homotopie $\Psi(f)$ des transformations de X′Y dans S_m, complètement déterminée par la relation

(6) $$D\Psi[f] = GD[F],$$

$G = G(g)$ étant l'homomorphisme du théorème 3. Soit maintenant f' une transformation continue, $f' : X'\,Y \to S_m$, appartenant à la classe $\Psi[f]$, c'est-à-dire satisfaisant à

(7) $$[f'] = \Psi[f].$$

Alors

(8) $$\varphi(z^{m-k}) = [(X'\, z^{m-k}, f')]_{X'}$$

est une classe d'homologie de S_m au sens X′, complètement déterminée.

D'après le théorème d'extension de M. H. Hopf [dans la formulation de

M. H. Whitney [4])] et la propriété (a) de $G(g)$, la classe $\varphi(z^{m-k})$ ne change pas si z^{m-k} varie dans une même classe de $H_X^{m-k}(S_m)$. Cela nous permet de poser la définition suivante de la transformation $\Phi : H_X^{m-k}(S_m) \to H_{X'}^{m-k}(S_m)$:

$$\Phi[(X\, z^{m-k},\, f)]_X = [(X'\, z^{m-k},\, f')]_{X'}, \tag{9}$$

f' satisfaisant à (7).

La propriété (b) de $G(g)$ a pour conséquence le fait que Φ est un homomorphisme, tandis que (c) et (d) nous permettent d'obtenir (1) et (2) [5].

(*) Séance du 20 février 1956.

[1] *Voir* Sibe Mardešić, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2287.

[2] Sibe Mardešić, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 983.

[3] *Fundamenta mathematicæ*, 39, 1952, p. 25-37.

[4] *Voir* Hurewicz-Wallman, *Dimension theory*, Princeton, University Press, 1952, p. 141, 147 et 149.

[5] Un exposé contenant les démonstrations complètes sera publié dans un des numéros suivants du journal : *Glasnik mat.-fiz. i astr.*, Zagreb.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Automorphismes infinitésimaux d'une structure symplectique.* Note (*) de Mlle **Paulette Libermann**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'espace vectoriel $\mathcal{L}$ des automorphismes infinitésimaux d'une variété symplectique est isomorphe à l'espace $\hat{\mathcal{L}}$ des 1-formes fermées. Crochet de Poisson global. Étude des mêmes problèmes pour les $SL(p, R)$-structures; application aux variétés presque symplectiques et riemanniennes orientables. Les résultats de cette Note sont à rapprocher de certains obtenus par d'autres méthodes par A. Lichnerowicz [1].

1. Soit V_p une variété différentiable de classe C^∞, de dimension p. On désignera par K l'anneau des fonctions numériques C^∞ sur V_p, par T le K-module des champs de vecteurs tangents à V_p, par $\hat{T}_q\,(q = 1, \ldots, p)$ le K-module des q-formes différentielles extérieures sur V_p (T et $\hat{T}_q$ étant de classe C^∞). Pour tout $X \in T$, l'opérateur *transformation infinitésimale* (ou *dérivée de Lie*) est défini par [2] :

$$\theta(X) = di(X) + i(X)\,d, \tag{1}$$

où $i(X)$ est le produit intérieur. Donc une forme *fermée* φ est invariante par X (ou encore X est un *automorphisme infinitésimal* de la structure définie par φ) si

$$\theta(X)\varphi = di(X)\varphi = 0. \tag{2}$$

Nous envisagerons les deux cas suivants : 1° φ (désignée par π) est une p-forme, partout de rang p; V_p est alors munie d'une $SL(p, R)$-structure. L'application $\gamma : X \to i(X)\pi$ définit un *isomorphisme* de T *sur* $\hat{T}_{p-1}$. La fonction

numérique $\partial(X)$ définie par : $\theta(X)\pi = (\partial(X))\pi$ est la *divergence* de X. 2° V_p est de dimension paire $p = 2n$ et φ (désignée par Ω) est de degré 2, partout de rang $2n$; V_{2n} est alors *symplectique*. L'application $\alpha : X \to i(X)\Omega$ définit un isomorphisme (ou *dualité par rapport à* Ω) de T sur $\hat{T}_1$ ([3]). De (2) on déduit :

Théorème. — *Sur une variété* V_p (*resp.* V_{2n}) *munie d'une* SL (p, R)-*structure* (*resp. d'une structure symplectique*) *l'espace* M (*resp.* $\mathcal{L}$) *des automorphismes infinitésimaux de la structure est isomorphe à l'espace vectoriel réel* $\hat{M}$ (*resp.* $\hat{\mathcal{L}}$), *de dimension infinie, des* $(p-1)$-*formes* (*resp.* 1-*formes*) *fermées* ([4]).

A l'algèbre de Lie dans $\mathcal{L}$ et M, définie par le crochet usuel correspondent dans $\hat{\mathcal{L}}$ et $\hat{M}$ des algèbres de Lie définies par : $[i(X)\varphi, i(Y)\varphi] = i[X, Y]\varphi$. Or, pour $X \in M$, $Y \in M$ ou pour $X \in \mathcal{L}$, $Y \in \mathcal{L}$, on a ([2])

$$i[X, Y]\varphi = \theta(X)i(Y)\varphi - i(Y)\theta(X)\varphi = \theta(X)i(Y)\varphi = di(X)i(Y)\varphi,$$

soit

$$(3) \qquad i[X, Y]\varphi = di(X \wedge Y)\varphi,$$

et $i[X, Y]\varphi$ est *homologue à* 0 (~ 0). On en déduit

Proposition. — *L'isomorphisme* α (*resp.* γ) *induit sur* $\hat{\mathcal{L}}$ (*resp.* $\hat{M}$) *une structure d'algèbre de Lie dont l'espace* $\hat{\mathcal{F}}$ (*resp.* $\hat{F}$) *des formes* ~ 0 *est un idéal et la structure d'algèbre de Lie quotient dans le groupe de cohomologie* $\hat{\mathcal{L}}/\hat{\mathcal{F}}$ (*resp.* $\hat{M}/\hat{F}$) *est abélienne.*

2. Dans le cas d'une structure symplectique (3) s'écrit :

$$(3') \qquad i[X, Y]\Omega = di(X \wedge Y)\Omega\,;$$

si l'on pose $\varphi = \alpha(X)$, $\psi = \alpha(Y)$, on a : $i(X \wedge Y)\Omega = \Lambda\varphi \wedge \psi$, où Λ est l'opérateur $\tilde{\star} L \tilde{\star}$ ($\tilde{\star}\,\omega$ désignant l'adjointe d'une forme ω par rapport à Ω et L étant l'opérateur $\omega \to \omega \wedge \Omega$) ([3]). Donc le crochet dans $\mathcal{L}$ est défini par

$$(4) \qquad [\varphi, \psi] = d\Lambda(\varphi \wedge \psi) = \tilde{\delta}(\varphi \wedge \psi),$$

car $(d\Lambda - \Lambda d)\,\omega = (-1)^r\,\tilde{\delta}\omega$ (avec $\tilde{\delta} = \tilde{\star}\, d \tilde{\star}$) pour toute r-forme ω. Si φ et ψ sont homologues à zéro ($\varphi = df$, $\psi = dg$), on a

$$(5) \qquad [df, dg] = d\Lambda(df \wedge dg)$$

et la fonction (f, g) définie par

$$(6) \qquad (f, g) = \Lambda(df \wedge dg)$$

est la *parenthèse de Poisson* de f et g relativement à Ω. Donc *sur une variété symplectique l'ensemble* K *des fonctions numériques de classe* C^∞ *possède, outre sa structure d'anneau, une structure d'algèbre de Lie* (*de dimension infinie*) *définie par la parenthèse de Poisson et dont le centre est le corps des constantes* ([5]).

Si une sous-algèbre de Lie $\mathcal{L}'$ de $\mathcal{L}$ engendre un K-module définissant un champ d'*éléments de contact intégraux* de Ω, alors $\mathcal{L}'$ est *abélienne*. En effet pour $X \in \mathcal{L}'$, $Y \in \mathcal{L}'$, on a alors : $i(X \wedge Y)\Omega = 0$.

3. Une structure *presque symplectique* sur V_{2n} (c'est-à-dire définie par une forme Ω non nécessairement fermée) est subordonnée à une $SL(2n, R)$-structure pour laquelle le volume $\pi = \Omega^n/n!$ En désignant encore par α l'isomorphisme : $X \to i(X)\Omega$, on a [3] : $i(X)(\Omega^n/n!) = \tilde{\star}\,\alpha(X)$ et (2) entraîne : $\tilde{\tilde{\delta}}\alpha(X) = 0$. Donc *l'isomorphisme* α *applique l'espace* M *des automorphismes infinitésimaux de la* $SL(2n, R)$*-structure sur l'espace* $\hat{\mathcal{M}}$ *des* 1*-formes cofermées relativement à* Ω. Si $\varphi = \alpha(X)$, $\psi = \alpha(Y)$, $i(X \wedge Y)(\Omega^n/n!) = \tilde{\star}(\varphi \wedge \psi)$; on déduit de (3), pour X et $Y \in M$: $\tilde{\star}\,\alpha[X, Y] = d\tilde{\star}(\varphi \wedge \psi)$, d'où une algèbre de Lie dans $\hat{\mathcal{M}}$ définie par

$$[\varphi, \psi] = \tilde{\tilde{\delta}}(\varphi \wedge \psi); \tag{7}$$

dans le cas où V_{2n} est symplectique, on a $\hat{\mathcal{L}} \subset \hat{\mathcal{M}}$ et dans $\hat{\mathcal{L}}$ les crochets définis par (4) et (7) sont identiques.

4. Soit V_p une variété *riemannienne orientable*; à la métrique Φ est associé un volume π; soit β l'isomorphisme de T sur $\hat{T}_1$ défini par la *dualité par rapport à la métrique*. On a $i(X)\pi = \star\beta(X)$ [où $\star\beta(X)$ est l'adjointe par rapport à Φ]; soit $\delta = -\star d \star$ la codifférentielle; $di(X)\pi = 0$ entraîne :

$$\delta\beta(X) = 0, \tag{8}$$

relation vérifiée en particulier par les *champs de vecteurs de Killing* (et démontrée autrement dans le cas compact par A. Lichnerowicz). La divergence ∂X est définie par $\partial X = \delta\beta(X)$. Soient $\varphi = \beta(X)$, $\psi = \beta(Y)$, on a : $i(X \wedge Y)\pi = \star(\varphi \wedge \psi)$; on en déduit dans l'espace $\hat{\mathcal{N}}$ des 1-formes cofermées une algèbre de Lie définie par

$$\{\varphi, \psi\} = \delta(\varphi \wedge \psi). \tag{9}$$

Donc *sur une variété riemannienne orientable, l'espace* M *des transformations infinitésimales laissant invariant le volume est transformé dans la dualité* β *en l'espace vectoriel* $\hat{\mathcal{N}}$ *des* 1*-formes cofermées et tout élément de* $\{\hat{\mathcal{N}}, \hat{\mathcal{N}}\}$ *est cohomologue à* 0. En particulier le crochet de deux champs de Killing est transformé en une forme cohomologue à 0.

5. Soit V_{2n} une variété *presque symplectique* et soit Φ une métrique riemannienne échangeable avec Ω. Le produit $\mathcal{J} = \alpha^{-1}\beta$ des dualités par rapport à Ω et Φ est un automorphisme de T qui définit sur V_{2n} une structure *presque complexe*; son contragrédient $C = \alpha\beta^{-1}$ est un automorphisme de $\hat{T}_1$ qui se prolonge aux espaces $\hat{T}_q$ ($q = 1, \ldots, 2n$); C est un isomorphisme de $\hat{\mathcal{M}}$ sur $\hat{\mathcal{N}}$ et en tenant compte de : $\tilde{\tilde{\delta}} = (-1)^q C^{-1}\delta C$, on démontre, pour $\varphi \in \hat{\mathcal{M}}$, $\psi \in \hat{\mathcal{M}}$, $\omega \in \hat{\mathcal{N}}$, $\mu \in \hat{\mathcal{N}}$:

$$\{C\varphi, C\psi\} = C[\varphi, \psi], \qquad [C\omega, C\mu] = -C\{\omega, \mu\}. \tag{10}$$

Supposons V_{2n} symplectique; on démontre alors pour $X \in \mathcal{L}$, $Y \in \mathcal{L}$:

$$d\partial\mathcal{J}X = -\Delta\alpha(X), \qquad \partial\mathcal{J}[X, Y] = -\Delta i(X \wedge Y)\Omega, \tag{11}$$

où $\Delta = d\delta + \delta d$; on en déduit, si V_{2n} est compacte : $\partial\mathcal{J}[X, Y] = \text{const.}$ entraîne $[X, Y] = 0$. Si V_{2n} est kählérienne, $\Delta\alpha(X) = 0$ entraîne $\Delta_\beta(X) = 0$; on en déduit que si V_{2n} est kählérienne compacte, tout champ de Killing X tel que $d\partial\mathcal{J}X = 0$ est à dérivée covariante nulle.

6. Soit V_{2n} une variété symplectique. Un champ de vecteurs X définit une transformation infinitésimale *conforme* si $\theta(X) = \lambda\Omega$, c'est-à-dire si $di(X)\Omega = \lambda\Omega$; d'après un théorème de Lepage, on a alors $\lambda = \text{const.}$ si $n > 1$, d'où :

Théorème. — *Sur une variété symplectique compacte V_{2n} ($n > 1$), toute transformation infinitésimale conforme est un automorphisme infinitésimal.*

Corollaire. — *Sur une variété presque kählérienne compacte V_{2n} ($n > 1$), toute transformation infinitésimale conforme de la métrique riemannienne qui conserve la structure presque complexe est une isométrie infinitésimale.*

En effet si Φ est multipliée par λ, il en est de même de Ω.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1344; 241, 1955, p. 726.

(2) H. Cartan, *Colloq. Top. Bruxelles*, 1950, p. 15-27.

(3) C. Ehresmann et P. Libermann, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 697; P. Libermann, *Thèse* (*Annali di Matem.*, 36, 1954).

(4) Propriété démontrée pour une structure symplectique dans R^{2n} par Lee, *Amer. J. of Math.*, 55, 1943 et van Hove, *Mém. Acad. Roy. Belgique*, 36, 1951.

(5) La parenthèse de Poisson a été introduite sous cette forme dans R^{2n} par E. Cartan, *Invariants intégraux*, Paris, 1922. *Voir* également van Hove, *loc. cit.*, et Gallissot, *Ann. Inst. Fourier*, 4, 1954. A. Lichnerowicz a introduit cette parenthèse sur une variété de Hodge dans un sous-espace de K.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Champ d'holonomie et sous-algèbre d'holonomie.* Note de M. André Aragnol, présentée par M. Joseph Pérès.

Le but de cette Note est d'étudier l'algèbre L des formes différentielles tensorielles d'espèce adjointe sur un espace fibré principal et de rechercher les sous-algèbres de L stables pour l'opérateur de différentiation covariante et définies par des systèmes de Pfaff complètement intégrables. On démontre que de telles sous-algèbres contiennent nécessairement la forme de courbure.

1. Soit $\mathcal{E}$ (E, B, G, p) un espace fibré principal différentiable dont la base B est de dimension m et le groupe structural G de dimension n. Nous supposons que $\mathcal{E}$ est muni d'une connexion définie par une forme différentielle ω à valeurs dans l'algèbre de Lie A(G) de G. L'espace vectoriel dual de A(G) sera noté A^*. G opère sur A^* par l'intermédiaire de la représentation $M(s)$ ($s \in G$) duale de la représentation adjointe. A $M(s)$ est associée la représentation $\overline{M}(a)$ ($a \in A(G)$) de A(G) sur A^*. Soient $\mathfrak{A}$ l'algèbre des formes différentielles sur E à valeurs dans A(G), L l'algèbre des formes différentielles tenso-

rielles d'espèce $ad(s)$, $\mathfrak{A}^\star$ le module des formes différentielles sur E à valeurs dans $A^\star$ et $L^\star$, le module des formes différentielles tensorielles d'espèce $M(s)$. L s'identifie à une sous-algèbre de $\mathfrak{A}$ et $L^\star$ à un sous-module de $\mathfrak{A}^\star$. Nous noterons D l'opérateur défini pour $\theta \in \mathfrak{A}$ et $\theta^\star \in \mathfrak{A}^\star$ par

$$D\theta = d\theta + [\omega, \theta] \quad \text{et} \quad D\theta^\star = d\theta^\star + \overline{M}(\omega) \wedge \theta^\star.$$

Sur L et $L^\star$, D n'est autre que l'opérateur de différentiation covariante.

Si $\langle a^\star, a \rangle$ désigne le produit scalaire de $a^\star \in A^\star$ et $a \in A(G)$, $\langle \theta^\star, \theta \rangle$ est une forme différentielle ordinaire de degré pq sur E si $\theta^\star \in \mathfrak{A}^\star_p$ et $\theta \in \mathfrak{A}_q$ [1] et sur B si $\theta^\star \in L^\star_p$ et $\theta \subset L_q$. Dans les deux cas :

$$(1) \qquad d\langle \theta^\star, \theta \rangle = \langle D\theta^\star, \theta \rangle + (-1)^p \langle \theta^\star, D\theta \rangle.$$

Enfin, si α est une forme différentielle ordinaire sur B de degré p et si $\theta \in L_q$ (resp. $\theta^\star \in L^\star_q$) admet pour composantes θ^i par rapport à une base de A(G), le produit $\alpha \wedge \theta = (-1)^{pq} \theta \wedge \alpha$ sera la forme tensorielle de composantes $\alpha \wedge \theta^i$. On a

$$(2) \qquad D\alpha \wedge \theta = d\alpha \wedge \theta + (-1)^p \alpha \wedge D\theta.$$

2. L'espace F_x des vecteurs tangents en $x \in E$ à la fibre qui passe par x s'identifie à A(G). Soit C un champ de p-éléments plans $C_x \subset F_x$ tels que C_x s'identifie à une sous-algèbre de A(G) et que, si x' se déduit de x par une translation à droite $s \in G$, on ait $C_{x'} = \mathrm{ad}(s^{-1}).C_x$. Nous noterons $L_0(C)$ la sous-algèbre de L constituée par les tenseurs $l \in L_0$ tels que $l_x \in C_x$ et L(C) la sous-algèbre engendrée par les formes différentielles tensorielles déduites de $L_0(C)$ par multiplication par les formes de la base. Soit $L^\star_0(C)$ le sous-module de $L^\star$ orthogonal à $L_0(C)$ et $L^\star(C)$ le sous-module engendré par les formes déduites de $L^\star_0(C)$ par multiplication par les formes de la base. Nous nous intéresserons ici aux sous-algèbres L(C) *stables* pour D. On voit facilement, d'après (1) que si L(C) est stable, $L^\star(C)$ l'est également. De plus, d'après (2), pour que L(C) [resp. $L^\star(C)$] soit stable, il faut et il suffit que $DL_0(C) \subset L_1(C)$ [resp. $DL^\star_0(C) \subset L^\star_1(C)$].

3. Soit T_x l'espace des vecteurs tangents à E en x et $\varphi_x : T_x \to F_x$ le projecteur associé à la connexion. Nous nous proposons de chercher à quelle condition le champ K défini par $K_x = \varphi_x^{-1}(C_x)$ est intégrable lorsque L(C) est stable par D. Soit $U \subset B$ un ouvert homéomorphe à R^n, C_U et K_U les restrictions de C et K à $p^{-1}(U)$ et L_U, $L^\star_U$, $L(C_U)$, $L^\star(C_U)$, ..., les algèbres ou modules obtenus en appliquant à $p^{-1}(U)$ et C_U les définitions correspondantes des paragraphes 1 et 2.

Soient $l^\star_\alpha \in L^\star_0(C_U)$ $(\alpha = 1, \ldots, n-p)$ $n-p$ tenseurs indépendants. K_U est alors défini par le système de Pfaff $\langle l^\star_\alpha, \omega \rangle = 0$ (3). Or

$$d\langle l^\star_\alpha, \omega \rangle = \langle Dl^\star_\alpha, \omega \rangle + \langle l^\star_\alpha, D\omega \rangle.$$

Puisque $L^\star(C_U)$ est stable on a $Dl^\star_\alpha = \sum_\beta \theta_{\alpha\beta} l^\star_\beta$ où les $\theta_{\alpha\beta}$ sont des formes

différentielles linéaires sur U. D'autre part $D\omega = \Omega + 1/2[\omega, \omega]$ où Ω est la forme de courbure de la connexion. Donc

$$(4) \qquad d\langle l^\star_\alpha, \omega\rangle = \sum_\beta \theta_{\alpha\beta}\langle l^\star_\beta, \omega\rangle + \frac{1}{2}\langle l^\star_\alpha, [\omega, \omega]\rangle + \langle l^\star_\alpha, \Omega\rangle.$$

Comme C_x s'identifie à une sous-algèbre de A(G), on a

$$\langle l^\star_\alpha, [\theta_1, \theta_2]\rangle = \sum_{\beta\gamma} \mu^{\beta\gamma}_\alpha (\langle l^\star_\beta, \theta_1\rangle \wedge \langle l^\star_\gamma, \theta_2\rangle - (-1)^{pq}\langle l^\star_\beta, \theta_2\rangle \wedge \langle l^\star_\gamma, \theta_1\rangle),$$

pour $\theta_1 \in \mathfrak{A}_p$ et $\theta_2 \in \mathfrak{A}_q$. En particulier

$$(5) \qquad \frac{1}{2}\langle l^\star_\alpha, [\omega, \omega]\rangle = \sum_{\beta\gamma} \mu^{\beta\gamma}_\alpha \langle l^\star_\beta, \omega\rangle \wedge \langle l^\star_\gamma, \omega\rangle.$$

Or, pour que (3) soit complètement intégrable, il faut et il suffit que

$$d(\langle l^\star_\alpha, \omega\rangle) \wedge \langle l^\star_1, \omega\rangle \wedge \ldots \wedge \langle l^\star_{n-p}, \omega\rangle = 0, \qquad (\alpha = 1, \ldots, n-p).$$

Condition qui, en tenant compte de (4) et (5) se réduit à

$$\langle l^\star_\alpha, \Omega\rangle \wedge \langle l^\star_1, \omega\rangle \wedge \ldots \wedge \langle l^\star_{n-p}, \omega\rangle = 0 \qquad (\alpha = 1, \ldots, n-p).$$

Ce qui entraîne $\langle l^\star_\alpha, \Omega\rangle = 0$ car $\langle l^\star_\alpha, \Omega\rangle$ est une forme différentielle sur B alors que la restriction de $\langle l^\star_1, \omega\rangle \wedge \ldots \wedge \langle l^\star_{n-p}, \omega\rangle$ à une fibre n'est pas nulle par définition même de la forme de connexion ω.

En revenant à E, on obtient le théorème :

THÉORÈME 1. — *Pour qu'un champ* C *définissant une sous-algèbre* L(C) *stable par* D *soit intégrable, il faut et il suffit que* $\Omega \in L_2(C)$.

4. Soit $\theta \in L_q$. Désignons par $\theta_x(u)$ la valeur de θ pour l'élément u de la $q^{\text{ième}}$ puissance extérieure $t^q_{p(x)}$ de l'espace des vecteurs tangents à B au point $p(x)$ et par $\overline{C}_x(\theta)$ l'ensemble des éléments de F_x obtenus en transportant horizontalement les $\theta_y(u)$ par parallélisme en x toutes les fois que cela est possible pour $y \in E$ et $u \in t^q_{p(y)}$ et cela de toutes les façons possibles. Soit $C_x(\theta)$ la sous-algèbre de A(G) engendrée en x par $\overline{C}_x(\theta)$. L'ensemble des $C_x(\theta)$ constitue un champ différentiable $C(\theta)$ et, par construction, $L(C(\theta))$ est stable par D. Considérons en particulier $C(\Omega)$. On a clairement : $\Omega \in L_2(C(\Omega))$. Par ailleurs si $\Omega \in L_2(C)$, on a : $C(\Omega) \subset C$ d'où :

THÉORÈME 2. — $L(C\Omega)$ *est stable par* D *et* $C(\Omega)$ *est intégrable. Pour qu'un champ* C *tel que* L(C) *soit stable par* D, *soit intégrable, il faut et il suffit que* $C(\Omega) \subseteq C$.

Par définition $C(\Omega)$ sera appelé *champ d'holonomie* et $L(C(\Omega))$, *sous-algèbre d'holonomie*.

5. Le théorème d'Ambrose et Singer ([2]) est alors un corollaire du théo-

rème 2, sous réserve du lemme suivant, facile à vérifier : l'algèbre de Lie de la composante connexe du groupe d'holonomie en $x \in E$ contient $C_x(\Omega)$ [3].

[1] $\mathcal{A}_p$, $\mathcal{A}_p^*$, L_p, L_p^* désignent l'ensemble des formes de degré p de $\mathcal{A}$, $\mathcal{A}^*$, L, L*.

[2] *Trans. Amer. Math. Soc.*, 75, 1953, p. 428-443.

[3] La structure de L sera précisée dans une publication ultérieure à l'aide de notions dérivées de celle de faisceau.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Tendance vers un état d'équilibre stable de phénomènes soumis à une évolution markovienne.* Note (*) de MM. **Aimé Fuchs** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Georges Darmois.

On donne des conditions suffisantes précises entraînant la tendance vers un état d'équilibre stable de phénomènes décrits par un processus de Markoff homogène dans le temps. Extension de ces résultats au cas général.

1. Cas homogène dans le temps. — Soit $X(t)$ une fonction aléatoire (f. a.) de Markoff homogène dans le temps et désignons par

$$F(t;x,E) = P\{X(t+\tau)\in E \mid X(\tau)=x\}$$
$$(t,\tau \geqq 0;\ E = \text{ensemble linéaire mesurable} - B),$$

sa loi de probabilité (l. p.) de passage. Désignons en outre par

$$\Phi(t,E) = P\{X(t)\in E\} \qquad (t \geqq 0),$$

sa l. p. *a priori* à l'instant t. En se basant sur des résultats de J. L. Doob [1] on peut démontrer le théorème suivant :

Théorème 1. — Supposons que le processus ait débuté à un certain instant pris pour origine. S'il satisfait à la condition de Dœblin D que nous préciserons ultérieurement, la l. p. *a priori* $\Phi(t, E)$ tend, lorque $t\to\infty$, vers une l. p. limite $\Lambda(E)$ indépendante de la l. p. initiale, la limite étant atteinte exponentiellement et uniformément en E. En d'autres termes on peut trouver une limitation du type suivant :

$$|\Phi(t,E) - \Lambda(E)| < h\, e^{-kt},$$

h et k étant des constantes positives indépendantes de E. La distribution limite $\Lambda(E)$ est en outre stable, c'est-à-dire est conservée après chaque intervention du hasard. En d'autres termes elle satisfait à l'équation intégrale

$$\Lambda(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda(dx)\,F(t;x,E)$$

pour tout $t \geqq 0$. Si donc nous prenons $\Lambda(E)$ comme l. p. initiale, le processus sera non seulement homogène dans le temps mais encore stationnaire. La

limite $\Lambda(E)$ étant atteinte exponentiellement, l'évolution du système est en fait très rapidement indiscernable de l'évolution stationnaire que nous venons de mettre en évidence. Notons que dans sa thèse J. Neveu a trouvé un énoncé identique mais avec la restriction que les valeurs possibles de $X(t)$ sont limitées à un ensemble compact de $X(t)$.

Ceci dit l'hypothèse de Dœblin D est la suivante :

Hypothèse D. — $\varphi(E)$ étant une mesure positive bornée, on sait que l'on peut décomposer $F(t;\, x,\, E)$ en une composante absolument continue par rapport à φ et en une composante singulière

$$F(t;\, x,\, E) = \int_E p(t;\, x,\, y)\varphi(dy) + \Delta(t;\, x,\, E).$$

L'hypothèse D consiste alors à supposer qu'il existe une fonction φ du type indiqué et un ensemble borélien $\mathcal{C}$ tels que pour t_0 suffisamment grand on ait simultanément

$$\varphi(\mathcal{C}) > 0,$$
$$p(t_0;\, x,\, y) \geqq \delta > 0 \qquad \text{quel que soit } x \text{ et pour tout } y \in \mathcal{C}.$$

2. Cas général. — Quand on supprime l'hypothèse de l'homogénéité dans le temps les choses se compliquent singulièrement et il n'est possible de donner des propriétés asymptotiques que sous des restrictions assez sévères. Posons comme d'habitude

$$F(t,\, x;\, \tau,\, E) = P\{X(\tau) \in E \mid X(t) = x\} \qquad (t \leqq \tau),$$
$$\Phi(t,\, E) = P\{X(t) \in E\} \qquad (t \geqq 0).$$

Nous avons vu que dans le cas homogène dans le temps la seule condition de Dœblin assurait l'existence d'une distribution limite stable $\Lambda(E)$. Dans le cas général nous supposerons expressément l'existence d'une distribution stable strictement positive, c'est-à-dire nous supposerons qu'il existe une distribution $\Lambda(E) > 0$ si $\text{mes}_B(E) > 0$ telle que l'on ait

$$\Lambda(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda(dx)\, F(t,\, x;\, \tau,\, E) \tag{1}$$

quels que soient t, $\tau \geqq 0$, $t \leqq \tau$. On peut alors démontrer le théorème suivant.

Théorème 2. — Supposons toujours que le processus ait débuté à un certain instant pris pour origine. S'il existe une distribution de probabilité stable $\Lambda(E)$ du type précédent et si de plus le processus satisfait à la condition D' analogue à la condition de Dœblin D la l. p. *a priori* $\Phi(t,\, E)$ tend, lorsque $t \to \infty$, vers la distribution stable $\Lambda(E)$ pourvu toutefois que la l. p. initiale $\Phi(0,\, E)$ soit prise dans la famille $\mathcal{F}$ définie par

$$\mathcal{F}: \quad \Phi(0,\, E) \leqq K\Lambda(E) \qquad (0 < K < \infty).$$

La limite $\Lambda(E)$ est encore atteinte exponentiellement et uniformément en E,

c'est-à-dire on a encore une limitation du type

$$|\Phi(t, E) - \Lambda(E)| < he^{-kt},$$

h et k étant des constantes positives indépendantes de E.

L'hypothèse D' est la suivante.

Hypothèse D'. — Il existe un ensemble borélien $\mathcal{C}$ tel que, pour t_0 suffisamment grand, on ait simultanément

$$\Lambda(\mathcal{C}) > 0,$$
$$F(t, x; t, t_0, E) \geqq \delta\Lambda(E) \qquad (\delta > 0),$$

quels que soient t et E et pour tout $x \in \mathcal{C}$.

Nous nous bornerons à indiquer le principe de la démonstration. On a, pour $t < \tau$, en vue de (1).

$$\frac{\Phi(\tau, E)}{\Lambda(E)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Phi(t, dx)}{\Lambda(dx)} \frac{\Lambda(dx)}{\Lambda(E)} F(t, x; \tau, E) \leqq \sup_E \frac{\Phi(t, E)}{\Lambda(E)}.$$

La limitation ainsi obtenue étant uniforme en E, il vient

$$\sup_E \frac{\Phi(\tau, E)}{\Lambda(E)} \leqq \sup_E \frac{\Phi(t, E)}{\Lambda(E)} \qquad (t < \tau),$$

c'est-à-dire la fonction

$$M(t) = \sup_E \frac{\Phi(t, E)}{\Lambda(E)}$$

est non croissante en t. On montre de même que la fonction

$$m(t) = \inf_E \frac{\Phi(t, E)}{\Lambda(E)}$$

est non décroissante en t. On a évidemment

$$m(t) \leqq \frac{\Phi(t, E}{\Lambda(E)} \leqq M(t)$$

et, en passant à la limite pour $t \to \infty$

$$\lim_{t \to \infty} m(t) = l, \qquad \lim_{t \to \infty} M(t) = L,$$

$$l \leqq \lim_{t \to \infty} \inf \frac{\Phi(t, E)}{\Lambda(E)} \leqq \lim_{t \to \infty} \sup \frac{\Phi(t, E)}{\Lambda(E)} \leqq L.$$

L'hypothèse D' a pour rôle d'assurer l'égalité des deux limites l et L qui sont alors nécessairement égales à 1 et dans ces conditions

$$\lim_{t \to \infty} \frac{\Phi(t, E)}{\Lambda(E)} = 1, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \lim_{t \to \infty} \Phi(t, E) = \Lambda(E).$$

Une analyse plus détaillée montre que la limite Λ(E) est atteinte exponentiellement et uniformément en E.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) *Stochastic processes*, p. 256.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Étude analogique de colonnes à section variable en régime élasto-plastique à l'aide de modèles électriques résistifs.* Note (*) de M. **Robert Scanlan**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit P la charge longitudinale sur une colonne droite de longueur l ayant la rigidité de flexion variable $EI = f(x)$. Le déplacement y de la colonne en flambage est régi par l'équation

$$EI\frac{d^2y}{dx^2} = -Py, \tag{1}$$

avec, par exemple, $y(0) = y(l) = 0$ dans le cas d'appuis simples. Soit $A(x)$ l'aire de la section x de la colonne, section dont le rayon de giration est ρ défini par $\rho^2 = I/A$ et dont la contrainte de compression est $\sigma = P/A$.

Le *problème classique* où A et EI sont *constants* est résolu par la formule d'Euler pour la valeur critique de P :

$$P_{cr} = \frac{\pi^2 EI}{l^2} \tag{2}$$

que l'on peut encore écrire, en introduisant la contrainte σ :

$$\sigma_{cr} = \frac{\pi^2 EI}{l^2 A} = \frac{\pi^2 E}{\left(\frac{l}{\rho}\right)^2}, \tag{3}$$

où l/ρ est la « finesse » de la colonne.

Cette relation cesse d'être valable lorsque la contrainte σ_{cr} calculée d'après (3) dépasse la valeur σ_1 supportable par le matériau de la colonne sans fluage plastique, c'est-à-dire si la valeur de l/ρ est trop faible. La courbe des variations de σ en fonction de la déformation $\varepsilon = \Delta l/l$ cesse d'être rectiligne pour $\sigma > \sigma_1$ et a une pente E_t décroissante. La figure 1 représente les variations de cette pente pour un alliage d'aluminium. Elle donne E_t/E en fonction de σ/σ_0, E ayant la valeur de 7 540 kg/mm² et σ_0 étant une valeur de référence égale à 29,5 kg/mm².

Des études analytiques et expérimentales ont amené à la conclusion que l'emploi de E_t à la place de E dans la formule (3) tient bien compte, de façon globale, des phénomènes physiquement complexes qui ont lieu à l'intérieur d'une colonne à section constante pendant le flambage, quelle que soit la valeur de l/ρ. [*Voir* Hoff [1] pour un résumé historique de cette question]. La formule (3), avec E remplacé par E_t, permet de construire des graphiques, analogues à celui de la figure 2, présentant σ/σ_0 en fonction de l/ρ pour une colonne à section constante donnée. (A_1, ρ_1 sont dans ce cas les valeurs constantes de A et ρ pour la colonne donnée.)

Revenons au cas où la section n'est plus constante. Il n'existe pas de formule comme (3) pour permettre la construction immédiate de courbes comme (2). Un réseau analogique électrique permet alors une solution pratique du problème. J'ai déjà décrit (²) un procédé pour déterminer P_{cr} dans le cas où EI est fonction de x connue. Dans le cas présent on doit prendre pour inconnue

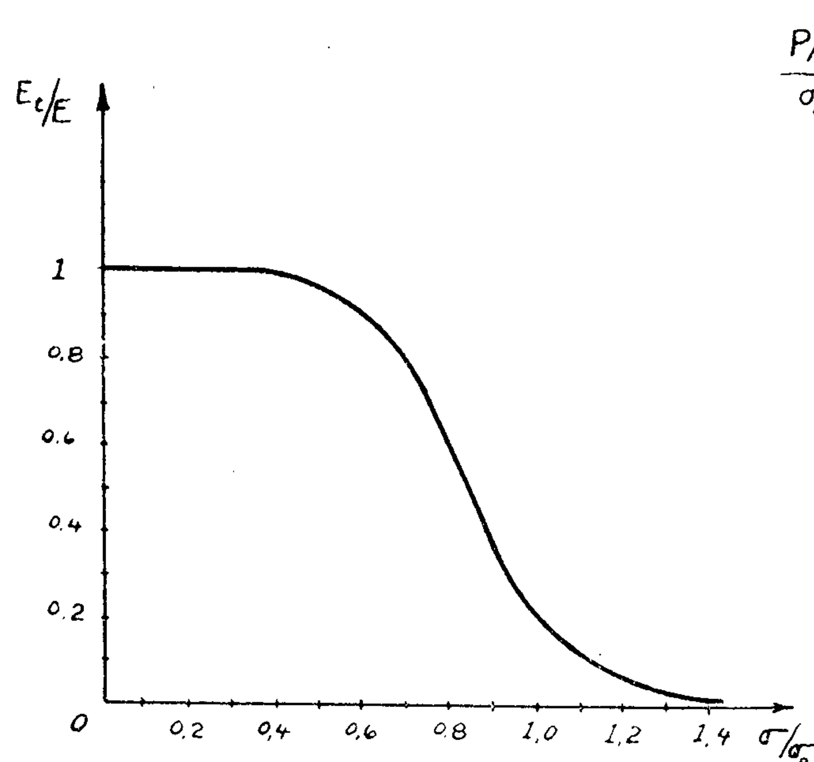


Fig. 1.

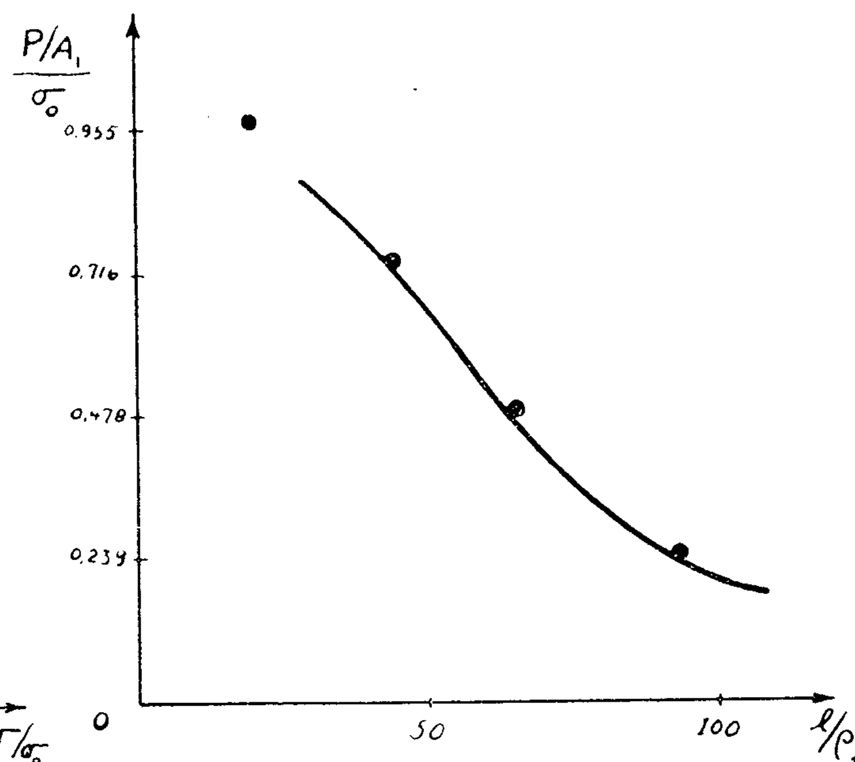


Fig. 2.

la longueur l_{cr} pour une charge P donnée; on connaît d'ailleurs A en fonction de x/l. Ceci détermine σ à chaque section, d'où d'après la figure 1, E_t en fonction de x/l. On établit alors un réseau électrique linéaire du genre de ceux des Notes citées (²), dans lequel la longueur de maille est maintenant désignée par $\Delta x/l$. L'alimentation de ce réseau est faite par de grandes résistances $\overline{R}$ dont la valeur est proportionnelle à $E_t I \Delta x/(l P y)$. Comme dans les Notes précédentes on partira d'un mode $y_0(x)$ approché; on en tire électriquement un meilleur mode que l'on utilise de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à la convergence sur le mode correct y, ce qui détermine en même temps la longueur critique l_{cr}. On obtient ainsi des graphiques tels que celui de la figure 2 (où A_1, ρ_1 représentent maintenant des valeurs de référence, prises à $x/l = 1/2$, par exemple).

J'ai repris ainsi un exemple de colonne à section variable en régime élasto-plastique traité par R. E. Newton (³) (*fig.* 2). Les points noirs de la figure 2 sont calculés par analogie; ils montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux de Newton (trait plein).

Newton et d'autres auteurs ont également traité le problème analytiquement de façon approximative par la méthode énergétique en introduisant des modes arbitraires simulant le mode correct de flambage. Une telle méthode devient fastidieuse s'il s'agit de colonnes à formes non usuelles (par exemple, non symétriques par rapport au milieu), ou d'encastrements autres que des

appuis simples, où l'on ne peut facilement deviner des modes approchés à utiliser. Par contre, le réseau électrique donne rapidement le mode correct à 1 % près et tient compte de toute variation de section et de toute condition d'encastrement de la colonne.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) *Buckling and Stability*, 41st Wright Memorial Lecture *Jnl. Roy. Aeron. Soc.*, Aeron. Repr., n° 123.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1470; 240, 1955, p. 1047.

(3) *Proceedings First U. S. Nat'. Congr. of Appl. Mech. A. S. M. E.*, juin, 1951, p. 625.

HYDRAULIQUE. — *Expressions exactes des débits d'infiltration dans des barrages tridimensionnels à parois verticales.* Note (*) de M. **Pierre Huard de la Marre**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Les formules de Dupuit, qui donnent directement le débit de filtration (avec surface libre) d'un massif perméable reposant sur un fond horizontal et limité par deux plans verticaux parallèles ou par deux cylindres concentriques, sont souvent établies à partir de la théorie approchée de Dupuit-Forcheimer (1). Une démonstration rigoureuse est donnée dans le livre de Mme Poloubarinova-Kotchina (*Théorie du mouvement des eaux souterraines*, p. 326). Je ne sais s'il est connu que, comme me l'a signalé M. Pérès, elles résultent immédiatement de l'application de la relation de Green avec les deux fonctions harmoniques φ, potentiel de l'écoulement de filtration, et x ou $\log(x^2+y^2)$, suivant le cas envisagé.

2. Il est intéressant de rechercher les extensions possibles. Soit un massif perméable séparant deux plans d'eau dans une vallée de forme *a priori* quelconque. Le volume occupé par le fluide dans le massif est limité par une surface S qui comprend : les surfaces A_1 et A_2 des parements amont et aval du massif, baignées par les bassins amont et aval, une partie V de la vallée, une surface libre Σ et, sur le parement aval du massif, une surface de suintement Σ'. Écrivons la relation de Green :

$$(1) \qquad \int_S \varphi \frac{df}{dn} dS = \int_S f \frac{d\varphi}{dn} dS \qquad (n, \text{ normale extérieure})$$

où figure, avec le potentiel des vitesses φ, une autre fonction harmonique f, pour le moment arbitraire. L'intégrale au second membre n'est différente de zéro que sur les surfaces A_1 du parement amont et $A_2+\Sigma'$ du parement aval; si f prend des valeurs constantes f_1 et f_2 sur ces parements respectifs, elle s'écrira $(f_1-f_2)Q/K$, où Q est le débit et K le coefficient de filtration. Le problème consiste à choisir si possible la fonction f de façon que l'intégrale au premier membre puisse se calculer *a priori*, sans que l'on ait à déterminer

d'abord l'écoulement de filtration et les formes des surfaces libre Σ et de suintement Σ'. Mais on sait que, sur Σ et sur Σ' φ est égale à la cote z. Nous avons donc à évaluer

$$\int_{\Sigma+\Sigma'} z \frac{df}{dn} dS. \tag{2}$$

Or, il est immédiat que les lignes de niveau de la surface $\Sigma + \Sigma'$, dont les cotes z sont comprises entre les hauteurs H_1 et H_2 des plans d'eau amont et aval, iront d'un bord à l'autre de la vallée. Soit AB une telle ligne, parcourue dans le sens qui fait $+\pi/2$ avec le sens de l'écoulement, et s son arc. On a $dS = ds\, dz/\sin\theta$ et les cosinus directeurs de la normale n sont $(dy/ds)\sin\theta$, $-dx/ds \sin\theta$, $\cos\theta$, si θ est l'angle de cette normale avec la verticale, dx et dy étant pris sur la ligne de niveau. Dans ces conditions, l'intégrale (2) peut s'écrire

$$\int_{H_2}^{H_1} z\, dz \int_{AB} (f'_x\, dy - f'_y\, dx + f'_z \operatorname{cotg}\theta\, ds).$$

Pour qu'elle ne dépende que de la forme de la vallée il faut d'abord que f soit indépendante de z et, g étant sa fonction conjuguée, l'intégrale s'écrit :

$$\int_{H_2}^{H_1} [g(B) - g(A)] z\, dz.$$

Elle s'évalue à priori si les lignes de niveau de la vallée sont des lignes $g = \text{const.}$ $g(B)$ et $g(A)$ étant alors des fonctions données de z.

Dans ces conditions l'intégrale prise sur V disparaît et, le potentiel φ prenant les valeurs H_1 et H_2 sur les surfaces A_1 et A_2, la relation (1) donne le débit Q :

$$(f_1 - f_2)\frac{Q}{K} = H_1 \int_{A_1} \frac{df}{dn} dS + H_2 \int_{A_2} \frac{df}{dn} dS + \int_{H_2}^{H_1} [g(B) - g(A)] z\, dz, \tag{3}$$

formule donc applicable dans les conditions suivantes :

a. Les lignes de niveau de la vallée forment en projection horizontale un système isotherme défini par $g(x, y) = \text{const.}$, g étant fonction harmonique de deux variables. L'équation de la vallée est donc

$$z = \Phi[g(x, y)],$$

Φ donnant, dans le cas le plus simple, deux déterminations pour g en fonction de z, qui correspondent aux deux versants de la vallée.

b. Le massif poreux est limité par des surfaces cylindriques verticales, d'équations

$$f(x, y) = f_1, \qquad f(x, y) = f_2,$$

la fonction f étant harmonique et ayant g pour conjuguée.

3. *Exemple : a.* $f = x$; $g = y$. — On obtient ainsi le cas d'un massif filtrant barrant une vallée cylindrique horizontale, dont les parois sont des sections

droites de la vallée. La relation (3) devient

(4) $$l\frac{Q}{K} = H_1 A_1 - H_2 A_2 - \mathfrak{M}'_{xy}(B),$$

où l est la longueur du barrage et B la section comprise entre H_1 et H_2. Si la section de la vallée est donnée graphiquement, A_1, A_2 et le moment de B peuvent être calculés par les procédés graphiques classiques.

b. $f = -\theta = -\operatorname{arc\,tg}(y/x)$; $g = \mathrm{L}r = \mathrm{L}(x^2+y^2)^{1/2}$. — Vallée de révolution, les parois du barrage étant des plans méridiens $\theta = \theta_1$ et $\theta = \theta_2$. (4) devient

(6) $$|\theta_1 - \theta_2|\frac{Q}{K} = h_1 \iint_{(A_1)} \frac{dS}{r} - h_2 \iint_{(A_2)} \frac{dS}{r} - \iint_{(B)} \frac{z\,dS}{r}.$$

c. $f = \mathrm{L}(x^2+y^2)^{1/2}$; $g = \theta = \operatorname{arc\,tg}(y/x)$. — Vallée convergente. On retrouve la formule de Dupuit relative à l'écoulement de révolution si θ varie de 2π.

d. $f = \mathcal{R}[\operatorname{arg\,ch}(x+iy)]$; $g = \mathcal{I}[\operatorname{arg\,ch}(x+iy)]$. (Hyperboles et ellipses homofocales). — Ce cas permet de représenter des vallées avec étranglement.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) *Cf*. MUSKAT, *The flow of homogeneous fluids through porous media*, qui s'étonne de la précision de cette formule, en la comparant à des résultats calculés (p. 316-318). Il explique intuitivement cette « coïncidence » par comparaison avec un écoulement voisin, qu'il résout au moyen des séries de Fourier (p. 377-381).

RELATIVITÉ. — *Sur les variétés caractéristiques de la théorie unitaire du champ d'Einstein*. Note de Mme **FRANÇOISE MAURER-TISON**, présentée par M. Georges Darmois.

Détermination complète des caractéristiques de la théorie unitaire du champ d'Einstein. Les équations du champ admettent un cône caractéristique décomposé en deux cônes du deuxième ordre. Étude de ces deux cônes.

Je me propose dans cette Note de compléter les résultats obtenus par Lichnerowicz concernant les variétés caractéristiques de la théorie unitaire du champ. Sur son conseil, j'ai étudié un cas signalé par lui, et laissé de côté dans son étude originale. Les notations sont celles de Lichnerowicz ([1]).

1. Sur la variété V_4, le champ est défini par l'ensemble du tenseur $g_{\alpha\beta}$ (g partout $\neq 0$, $g_{\alpha\beta}X^\alpha X^\beta$ de type hyperbolique normal; de plus on n'a pas $g = 2h$ et $k = 0$ simultanément) et du vecteur S_α. Les équations du champ sont :

(1.1) $$\partial_\rho \mathfrak{g}^{[\rho\beta]} = 0,$$

(1.2) $$\rho_{\alpha\beta} - \frac{2}{3}(\partial_\alpha S_\beta - \partial_\beta S_\alpha) = 0,$$

où la connexion affine $L^{\alpha}_{\beta\gamma}$, considérée comme fonction du tenseur $g_{\alpha\beta}$ et de ses dérivées premières, est définie par la solution — unique dans les hypothèses faites — du système

$$\partial_{\rho} g_{\lambda\mu} = L^{\sigma}_{\lambda\rho} g_{\sigma\mu} + L^{\sigma}_{\rho\mu} g_{\lambda\sigma}. \tag{1.3}$$

L'étude du problème de Cauchy pour l'hypersurface $S(u^0 = 0)$ supposée satisfaire à $g^{00} \neq 0$, conduit, comme en relativité générale, à décomposer le système (1.1), (1.2) en deux systèmes : l'un est constitué de conditions que doivent remplir les données de Cauchy ; l'autre devra être intégré pour de telles données de Cauchy. Pour étudier le second système, il faut examiner les relations entre les $\partial_{00} g_{ij}$ et les coefficients de la connexion : en introduisant une congruence ($\simeq$) modulo les fonctions additives des données de Cauchy et de leurs dérivées premières, Lichnerowicz démontre que les $\partial_{00} g_{ij}$ sont congrues à une combinaison linéaire des $\partial_0 L^0_{kl}$ pourvu que le système aux inconnues $\partial_0 L^h_{ik}$:

$$\partial_{0k} g_{ij} \simeq \partial_0 L^h_{ik} g_{hj} + \partial_0 L^h_{kj} g_{ih} + \partial_0 L^0_{ik} g_{0j} + \partial_0 L^0_{kj} g_{i0} \tag{1.4}$$

soit inversible. Les conditions d'inversion du système (1.4) sont celles d'un système identique à (1.3), mais sur une variété V_3, les coefficients des inconnues étant g_{ij}, avec

$$\text{dét}\,(g_{ij}) = g g^{00} \neq 0.$$

2. J'ai donc étudié l'inversibilité du système

$$\partial_k g_{ij} = L^h_{ik} g_{hj} + L^h_{kj} g_{ih}. \tag{2.1}$$

Ceci peut être fait, soit par la méthode de Mme M.-A. Tonnelat ([2]), soit par la méthode de V. Hlavaty ([3]). Le résultat est le suivant : (2.1) a une solution et une seule si

$$\text{dét}\,(g_{ij}) \neq 2\,\text{dét}\,(h_{ij}).$$

3. Revenons à l'hypersurface $S(x^0 = 0)$. On voit qu'elle est exceptionnelle pour le problème de Cauchy si l'on a

$$g^{00} = 0 \tag{3.1}$$

ou

$$\text{dét}\,(g_{ij}) = 2\,\text{dét}\,(h_{ij}), \tag{3.2}$$

S étant définie localement par l'équation $f(x^{\alpha}) = 0$, les variétés caractéristiques sont ainsi les solutions, soit de ([1])

$$l^{\alpha\beta} \partial_{\alpha} f \partial_{\beta} f = 0 \tag{3.3}$$

soit de

$$\gamma^{\alpha\beta} \partial_{\alpha} f \partial_{\beta} f = 0, \quad \text{avec} \quad \gamma^{\alpha\beta} = l^{\alpha\beta} - 2K^2 h^{\alpha\beta}, \quad \text{où} \quad K^2 = h/g \tag{3.4}$$

Les hypersurfaces satisfaisant à (3.3) sont celles qui sont tangentes en chaque

point au cône $C_1(l_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta = 0)$. Pour étudier (3.4) nous exprimons $h^{\alpha\beta}$ en fonction de $l^{\lambda\mu}$ et de $m^{\lambda\mu}$:

(3.5) $$h^{\alpha\beta} = l^{\alpha\beta} + m^{\alpha\lambda}m^{\beta\mu}l_{\lambda\mu},$$

Soit $v^\alpha = l^{\alpha\beta}\partial_\beta f$ le vecteur définissant la direction conjuguée par rapport à C_1 du plan tangent en x à une solution de (3.4).

Les vecteurs v définissent les génératrices d'une hyperquadrique C'_2 à point singulier x :

(3.6) $$\varphi(v) \equiv [(2K^2-1)\,l_{\lambda\mu} + 2K^2 l_{\rho\sigma}f^\rho_\lambda f^\sigma_\mu]\,v^\lambda v^\mu = 0, \qquad \text{avec } f^\rho_\lambda = m^{\alpha\rho}l_{\alpha\lambda}.$$

Dans l'hypothèse où $m^{\lambda\mu}$ *est petit par rapport à* $l^{\mu\lambda}$, K^2 est voisin de 1. La partie principale de la forme quadratique entre crochets est $l_{\lambda\mu}$: cette forme est donc de type hyperbolique normal, et C'_2 est un cône, voisin de C_1. Soit C_2 le cône conjugué de C'_2 par rapport à C_1. Si w est un vecteur de C_1 :

(3.7) $$l_{\lambda\mu}w^\lambda w^\mu = 0$$

et les $u^\rho = f^\rho_\lambda w^\lambda$ sont les composantes d'un vecteur u conjugué de w, car

$$f^\rho_\lambda w^\lambda(l_{\rho\sigma}w^\sigma) = 0$$

par suite de l'antisymétrie de $m^{\lambda\mu}$. Mais u, conjugué d'une génératrice de C_1 par rapport à C_1, est dans le plan tangent à C_1 le long de cette génératrice, c'est-à-dire extérieur à C_1, ce qui entraîne :

(3.8) $$l_{\rho\sigma}u^\rho u^\sigma = l_{\rho\sigma}f^\rho_\lambda f^\sigma_\mu w^\lambda w^\mu \leqq 0,$$

de (3.6), (3.7) et (3.8), on déduit $\varphi(w) \leqq 0$. Toute génératrice de C_1 est extérieure à C'_2, par conséquent intérieure à C_2,

C_1 *est tout entier à l'intérieur de* C_2.

4. On sait d'après la théorie des équations aux dérivées partielles de type hyperpolique que le domaine d'influence est dans ces conditions déterminé par le cône C_2. Lichnerowicz et moi suggérons de substituer à la métrique indiquée dans ([1]) *une métrique définie à un facteur scalaire près par* $\gamma_{\alpha\beta}$. Les directions orientées dans le temps sont alors les directions strictement intérieures au cône C_2. Les bicaractéristiques relatives à C_1 (orientées dans le temps) seront fondamentales pour la propagation du champ.

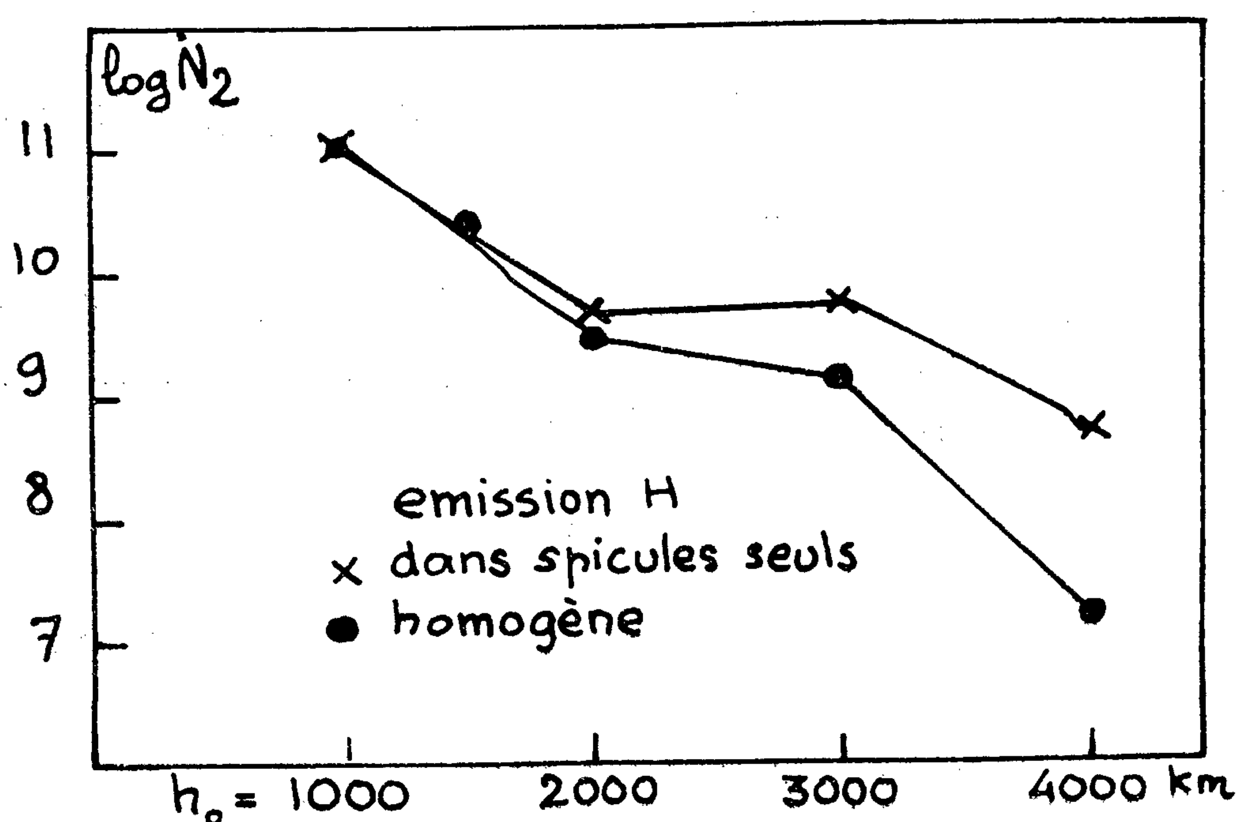
([1]) *T. Rat. Mech. and Anal.*, 3, 1954, p. 487-521. On rappelle que deux tenseurs associés, l'un covariant, l'autre contravariant, sont désignés par la même lettre d'appui.

([2]) *Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81-88.

([3]) *J. Rat. Mech. and Anal.*, 2, 1953, p. 4-6 et 14-17.

ASTROPHYSIQUE. — *Le nombre d'atomes d'hydrogène sur les niveaux $n=1$ et $n=2$ dans la chromosphère solaire.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker** et M. **Jean-Claude Pecker**, présentée par M. André Danjon.

1. Nous avons montré dans une Note précédente (¹) comment les valeurs de N_2 (nombre d'atomes d'hydrogène par centimètre cube dans l'état 2) et de b_n/b_2 (écarts à la distribution de Boltzman calculée pour la température électronique T_e) peuvent être calculées dans la chromosphère à différentes hauteurs au-dessus de la photosphère. On peut en déduire les valeurs des N_n. La courbe de la figure 1 donne la variation de $\log N_2$ avec h_0. On voit que la variation est nettement plus rapide que celle de l'intensité des raies de Balmer (gradient $\gamma_{N_2}=3,1.10^{-8}$ contre $\beta_{H_3}=1,6.10^{-8}$ et $\beta_{H_{31}}=2,1.10^{-8}$). Ce fait est essentiellement dû au rôle de la saturation.



Si l'on tient compte de l'existence de colonnes froides (spicules) de section relative $\alpha<1$, un calcul détaillé montre que les $\log N_2$ doivent être approximativement augmentés de $-1,6\log\alpha$, si l'on admet que ces spicules sont seuls responsables de l'émission des raies de Balmer. La valeur de N_2 ainsi corrigée est portée sur la figure. Elle correspond aux valeurs suivantes de α pour $h_0=1000$, 2000, 3000, 4000 km : $\alpha=1$, 0,8, 0,5, 0,1. Le gradient correspondant est sensiblement $\gamma_{N_2}=2,0.10^{-8}$. La véritable valeur du gradient est située entre ces deux valeurs extrêmes, car la matière interspiculaire est en réalité partiellement responsable des raies de Balmer.

Il faut remarquer que l'existence d'une structure spiculaire, si elle modifie peu, aux hauteurs considérées, la loi $T_e(h_0)$, augmente légèrement la densité électronique N_e; ceci entraîne une diminution du même ordre de grandeur

pour N_2. Les valeurs de la figure correspondent donc bien à des valeurs *extrêmes* pour N_2.

Notons aussi que le résultat dépend, par l'intermédiaire de $x(N_2)$ [*voir* (¹)] de la loi $N_2(h)$. Pour avoir un résultat définitif, il importerait donc de tenir compte de la loi représentée sur la figure 1, puis d'itérer. Il ne semble pas cependant que N_2 soit notablement modifié par cette correction.

2. Connaissant alors N_2 et les b_n/b_2, on en déduit le nombre d'atomes sur les niveaux $n \geq 2$, c'est-à-dire le nombre $N_{\text{II neutre}} - N_1$. Comme $N_{\text{II neutre}}$ est calculé à partir du spectre continu et de la relation de Saha, on peut aisément en déduire N_1 (tableau I). La valeur pour 4 000 km montre que la relation de Saha n'est sûrement pas valable et que l'ionisation à cette hauteur est plus faible que l'ionisation calculée avec la relation de Saha. Si cette ionisation était nulle, (cas limite), il s'ensuivrait la valeur N_{1L} pour N_1.

TABLEAU I.

h_0.	$N_{\text{II total}}$.	$N_{\text{II neutre Saha}}$.	$N_{\text{II}\,n} - N_1$.	N_1.	N_{1L}.	$\log \frac{b_1}{b_{31}}$.
2 000......	$3,6.10^{11}$	$2,8.10^{11}$	$2,8.10^{9}$	$2,8.10^{11}$	$3,6.10^{11}$	−2,9
3 000......	$6,9.10^{10}$	$4,0.10^{10}$	$1,8.10^{9}$	$3,8.10^{10}$	$6,7.10^{10}$	−2,9
4 000......	$1,7.10^{10}$	$8,5.10^{8}$	$1,3.10^{7}$	–	$1,7.10^{10}$	+2,8

Ces valeurs conduisent à des valeurs *extrêmement faibles* de b_1. En admettant — c'est le cas le plus favorable — que $N_1 = N_{1L}$, alors on obtient les valeurs de b_1 rapportées dans le tableau I.

Il faut ici noter que cet abaissement brutal de b entre b_2 et b_1 pouvait être pressenti à partir du calcul des b_n/b_{31} $(n \geq 4)$; la courbe b_n/b_{31} présente en effet une légère tendance à s'incurver vers le bas quand on passe de $n = 6$ à $n = 2$.

Si l'on calcule maintenant les températures d'excitation correspondant à la distribution ainsi trouvée des b_n, on obtient les valeurs du tableau II :

TABLEAU II.

h_0.	T_{exc} Ly α.	T_{exc} H α, β, γ, ...	T_{exc} H_9, ...	$T_{\text{électr}}$.
2 000............	18 000°	5 600°	(2 000°)	6 400°
3 000............	22 000	5 300	(2 000)	6 400
4 000............	13 000	7 200	(2 000)	10 000

3. Comment peut-on expliquer ces résultats, en apparence paradoxaux ? Il faut noter qu'au centre de Ly α, la température du rayonnement est élevée (∼ 20 000°) puisque la chromosphère est assez opaque à Ly α pour que les régions hautes (6 000 km) soient responsables d'une partie importante du rayonnement émis à cette longueur d'onde. Pour H α, β, γ, ..., la température du rayonnement est au contraire de l'ordre de 5 000 à 6 000°. Comme, pour

ces raies Lyα ou Hα, β, γ, ..., la chromosphère est optiquement épaisse, il est normal que la température d'excitation soit du même ordre que la température du rayonnement.

Pour les raies élevées de la série de Balmer au contraire, la température du rayonnement est encore de 5 000 à 6 000° mais la chromosphère est d'une épaisseur optique assez faible pour que la température d'excitation soit nettement plus basse que la température du rayonnement. La valeur que nous en donnons est cependant très approximative en raison de la grande influence sur ce résultat des erreurs expérimentales.

Par ailleurs, à partir de 4 000 km, l'ionisation semble au-dessous de celle que prévoit la loi de Saha. Il faut remarquer que l'ionisation doit normalement dépendre plutôt de la température du rayonnement continu : vers 3 000 km celle-ci reste, comme la température électronique, de l'ordre de 5 000 à 6 000°; mais, à partir de 4 000 km, la température du rayonnement reste sensiblement égale de 5 000 à 6 000°, tandis que la température électronique croît. Ceci explique l'échec de l'équation de Saha pour $h_0 \geq 4\,000$ km; à ces hauteurs l'ionisation est encore proche de celle que l'on calculerait avec une température de 6 000° au lieu de 10 000°.

4. Ces résultats semblent en opposition avec l'étude théorique *a priori* de l'écart à l'équilibre thermodynamique. Tout en étant provisoires — *le modèle déduit du spectre continu est lui-même affecté par le rejet de l'équation de Saha, et le modèle spiculaire est mal connu* — nos conclusions tendent à prouver que toute étude *a priori* (basée sur l'écriture détaillée de l'équation du bilan global des transitions affectant les différents niveaux) doit, de plus, tenir compte de la *distribution spectrale du rayonnement*, qui se manifeste notamment par une température élevée du rayonnement correspondant à la raie Lyα —.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 994.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la représentation usuelle des règles de commutation en théorie quantique des champs.* Note (*) de M. **Daniel Kastler**, présentée par M. Louis de Broglie.

La présente Note décrit l'espace de la théorie quantique des champs, selon qu'il s'agit de particules de Bose ou de Fermi, comme la somme directe des sous-espaces symétrique ou antisymétrique des diverses puissances tensorielles de l'espace de description d'une seule particule. Elle rattache l'opérateur de création d'une particule au produit symétrique ou extérieur par le vecteur d'état correspondant.

Rappelons que le produit tensoriel de n éléments $f_1, f_2, \ldots, f_n$ d'un espace

de Hilbert H est la forme n-antilinéaire ([1])

$$(1) \qquad f_1 f_2 \ldots f_n (g_1 g_2 \ldots g_n) = (g_1, f_1)(g_2, f_2)\ldots(g_n, f_n) \qquad (g_i \in \mathrm{H})$$

sur H et qu'on définit la puissance tensorielle $n^{\text{ième}}$ H_n de H comme le complété de l'espace des combinaisons linéaires finies de tels produits tensoriels muni de la métrique

$$\left(\sum_{i=1}^{p} \lambda_i f_1^i f_2^i \ldots f_n^i, \sum_{k=1}^{q} \mu_k g_1^k g_2^k \ldots g_n^k\right) = \sum_{i=1}^{p}\sum_{k=1}^{q} \lambda_i^* \mu_k (f_1^i, g_1^k)(f_2^i, g_2^k)\ldots(f_n^i, g_n^k).$$

Par extension de (1) on posera $\varphi(\psi) = (\psi, \varphi)$ pour deux éléments φ, ψ de H_n et φ pourra être considéré comme une forme n-antilinéaire sur H en écrivant

$$\varphi(f_1, f_2, \ldots, f_n) = \varphi(f_1 f_2 \ldots f_n) \qquad (f_k \in \mathrm{H}).$$

Rappelons, étant donnés $\varphi \in \mathrm{H}_n$ et $\psi \in \mathrm{H}_m$, la définition du produit tensoriel $\varphi\psi \in \mathrm{H}_{n+m}$ de φ par ψ,

$$\varphi\psi(f_1, f_2, \ldots, f_n, f_{n+1}, \ldots, f_{n+m}) = \varphi(f_1, f_2, \ldots, f_n).\psi(f_{n+1}, f_{n+2}, \ldots, f_{n+m})$$

et celle du contracté $\varphi^\star\psi \in \mathrm{H}_{m-n}$ de ψ par φ,

$$\varphi^\star\psi(f_1, f_2, \ldots, f_{m-n}) = \psi(\varphi f_1 f_2 \ldots f_{m-n}) = (\varphi f_1 f_2 \ldots f_{m-n}, \psi) \qquad (m \geqq n).$$

Considérant alors la somme directe $\mathfrak{T}$ des H_n pour $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ nous associons à chaque $\psi_n \in \mathrm{H}_n$ les opérateurs ψ_n et $\psi_n^\star$ sur $\mathfrak{T}$ définis par

$$\psi_n \Phi = \psi_n(\varphi_n) = (0, 0 \ldots 0, \psi_n\varphi_0, \psi_n\varphi_1, \psi_n\varphi_2),$$
$$\psi_n^\star \Phi = \psi_n^\star(\varphi_n) = (\psi_n^\star\varphi_n, \psi_n^\star\varphi_{n+1}, \psi_n^\star\varphi_{n+2}),$$

$\Phi = (\varphi_n)$ étant un élément quelconque de $\mathfrak{T}$ de projection φ_n sur H_n. Ces opérateurs sont bornés, de borne égale à la norme $\|\psi_n\|$ de ψ_n dans H_n. De plus ils sont adjoints l'un de l'autre et $\psi_n/\|\psi_n\|$ est isométrique.

Prenant alors pour l'espace de Hilbert de départ $\mathrm{H} = \mathrm{H}_1$ l'espace de description d'une seule particule (espace de la Mécanique ondulatoire à une particule) on peut décrire l'espace de la théorie quantique d'un champ de particules de Bose ou de Fermi comme la partie symétrique $\mathrm{S}\mathfrak{T}$ ou antisymétrique $\mathrm{A}\mathfrak{T}$ de $\mathfrak{T}$. Les opérateurs symétrisant et antisymétrisant S et A sont les sommes directes des projections S_n et A_n définies dans H_n par

$$\mathrm{S}_n = \frac{1}{n!}\sum_{\sigma \in \mathrm{G}_n} \sigma, \qquad \mathrm{A}_n = \frac{1}{n!}\sum_{\sigma \in \mathrm{G}_n} \chi^{(\sigma)}\sigma \qquad [\chi(\sigma) = \text{parité de } \sigma],$$

où G_n désigne le groupe des permutations des n premiers entiers, représenté unitairement dans H_n grâce à la définition

$$\sigma\varphi(f_1, f_2, \ldots, f_n) = \varphi(f_{\sigma^{-1}1}, f_{\sigma^{-1}2}, \ldots, f_{\sigma^{-1}n}) \qquad \varphi \in \mathrm{H}_n, f_k \in \mathrm{H})$$

Nous rappelons que si $\mathfrak{T}_0$ est le sous-espace de $\mathfrak{T}$ formé par les $\Phi = (\varphi_n)$ tels

que $\varphi_n = 0$ sauf pour un nombre fini d'indices et si, pour Φ, $\Psi = \psi'_n \in \mathfrak{T}$, on pose

$$\Psi\Phi = \sum_n \psi_n \Phi,$$

$\mathfrak{T}_0$, $S\mathfrak{T}_0$ et $A\mathfrak{T}_0$ sont des algèbres relativement aux produits tensoriels symétriques et extérieurs

$$\Psi\Phi, \quad \Psi \vee \Phi = S(\Psi\Phi) \qquad \text{et} \qquad \Psi \wedge \Phi = A(\Psi\Phi).$$

Soit maintenant $u \in H$. Si $f(N)$ désigne l'opérateur défini par

$$f(N)\Phi = f(N)(\varphi_n) = (f(n)\varphi_n).$$

dans le sous-espace des $\Phi = (\varphi_n) \in \mathfrak{T}$ tels que $\sum_{n=0}^{\infty} f^2(n) \| \varphi_n \|^2 < \infty$, les opérateurs de création et d'annihilation d'un particule dans l'état u peuvent se définir comme

$$a(u) = u^* A \sqrt{N} = \sqrt{N+1}\, u^* A, \qquad a^*(u) = \sqrt{N}\, A u = A u \sqrt{N+1}.$$

avec les règles de commutation (²)

$$[a(u), a(v)]_- = [a^*(u), a^*(v)]_- \subseteqq 0, \qquad [a(u), a^*(v)]_- \subseteqq (u, v) S$$

pour des particules de Bose, et comme

$$b(u) = u^* S \sqrt{N} = \sqrt{N+1}\, u^* S, \qquad b^*(u) = \sqrt{N}\, S u = S u \sqrt{N+1}$$

avec les règles d'anticommutation

$$[b(u), b(v)]_+ = [b^*(u), b^*(v)]_+ \subseteqq 0, \qquad [b(u), b^*(v)]_+ \subseteqq (u, v) A$$

pour des particules de Fermi.

(*) Séance du 13 février 1956.

(¹) Suivant l'usage adopté en physique nous prenons le produit scalaire antilinéaire par rapport au premier vecteur et linéaire par rapport au second.

(²) Le signe $\subseteqq$ implique l'inclusion des domaines de définition et l'égalité des opérateurs dans leur partie commune.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la détermination des fonctions d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ en interaction avec un champ électrique d'intensité constante.* Note (*) de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination explicite de la solution du système des équations d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ (méson vectoriel) en interaction avec un champ électrique constant.

Dans une Note précédente (¹) nous avons déterminé les fonctions d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ (méson de type vectoriel) en interaction avec un champ

magnétique d'intensité constante. Nous nous proposons ici de compléter cette étude par le calcul des fonctions d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ en interaction avec un champ électrique extérieur d'intensité constante soit $E_x = E = \text{const.}$ $E_y = E_z = 0$, correspondant au potentiel scalaire $V(x) = -Ex$.

Dans le cas d'interaction par l'intermédiaire d'un potentiel $V(x)$, le corpuscule de spin $\hbar$ est représenté par les dix fonctions d'ondes $(\vec{\mathcal{A}}, \mathcal{V})$, $(\vec{\mathcal{E}}, \vec{\mathcal{H}})$ solutions du système

$$(1)\quad \begin{cases} P_0\vec{\mathcal{A}} = \dfrac{1}{m_0 c}\left[\mathbf{p}\left(\mathbf{p}.\vec{\mathcal{E}}\right) + m_0^2 c^2 \vec{\mathcal{E}}\right]; & \mathcal{V} = \dfrac{1}{m_0 c}\left(\mathbf{p}.\vec{\mathcal{E}}\right), \\ P_0\vec{\mathcal{E}} = \dfrac{1}{m_0 c}\left[(\mathbf{p}^2 + m_0^2 c^2)\vec{\mathcal{A}} - \mathbf{p}\left(\mathbf{p}.\vec{\mathcal{A}}\right)\right]; & \vec{\mathcal{H}} = \dfrac{1}{m_0 c}\left(\mathbf{p} \wedge \vec{\mathcal{A}}\right), \end{cases}$$

avec

$$P_0 = p_0 + \varepsilon V(x), \qquad p_0 = -i\hbar\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p} = i\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}, \qquad \varepsilon = \frac{e}{c}.$$

p_0, p_y, p_z sont intégrales premières et pour les dix fonctions $\psi = \left(\vec{\mathcal{A}}, \mathcal{V}, \vec{\mathcal{E}}, \vec{\mathcal{H}}\right)$, on peut poser

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x)\, e^{\frac{i}{\hbar}[Wt - \hbar\beta y - \hbar\gamma z]}.$$

On montre facilement que l'on peut poser sans perte de généralité $\gamma = 0$.

Le système (1) donne pour les différentes composantes des fonctions d'ondes directement évolutives $\vec{\mathcal{A}}$ et $\vec{\mathcal{E}}$ les équations

$$\left[\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]^2 - \mathbf{p}^2 - m_0^2 c^2\right]\mathcal{A}_z(x) = 0,$$

$$m_0 c\,\mathcal{E}_z(x) = \left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{A}_z(x).$$

$$m_0 c\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V\right]\mathcal{A}_x = [p_x^2 + m_0^2 c^2]\,\mathcal{E}_x + \hbar\beta\,\mathcal{E}_y,$$

$$m_0 c\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V\right]\mathcal{A}_y = \hbar\beta\, p_x \mathcal{E}_x + [\hbar^2\beta^2 + m_0^2 c^2]\,\mathcal{E}_y,$$

$$m_0 c\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V\right]\mathcal{E}_x = [\hbar^2\beta^2 + m_0^2 c^2]\,\mathcal{A}_x - \hbar\beta\, p_x \mathcal{A}_y,$$

$$m_0 c\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V\right]\mathcal{E}_y = [p_x^2 + m_0^2 c^2]\,\mathcal{A}_y - \hbar\beta\, p_x \mathcal{A}_x.$$

Formant les combinaisons

$$(2)\quad \begin{cases} u_1(x) = \mathcal{A}_x + i\mathcal{E}_y, & v_1 = \mathcal{A}_y + i\mathcal{E}_x, \\ u_2(x) = \mathcal{A}_x - i\mathcal{E}_y, & v_2 = \mathcal{A}_y - i\mathcal{E}_x \end{cases}$$

et posant $A = \hbar^2\beta^2 + m_0^2 c^2$, les fonctions u_1, u_2, v_1, v_2 sont déterminées par les

équations

$$\left[p_x^2 - \frac{\hbar^2\beta\varepsilon}{m_0 c}\frac{\partial V}{\partial x} - \left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]^2 + m_0^2 c^2 + \hbar^2\beta^2\right] v_1(x) = 0,$$

$$\left[p_x^2 + \frac{\hbar^2\beta\varepsilon}{m_0 c}\frac{\partial V}{\partial x} - \left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]^2 + m_0^2 c^2 + \hbar^2\beta^2\right] v_2(x) = 0,$$

$$A u_1(x) = \left[\hbar\beta p_x + i m_0 c\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right)\right] v_2(x),$$

$$A u_2(x) = \left[\hbar\beta p_x - i m_0 c\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right)\right] v_1(x).$$

Dans le cas particulier où le champ électrique $E_x = E(x)$ se réduit à un champ constant $E_x = E$, $V(x) = -Ex$ et le système précédent s'écrit en posant

$$k = \frac{\varepsilon E}{\hbar}, \qquad \frac{W}{\hbar c} = w, \qquad \frac{m_0 c}{\hbar} = \mu_0;$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + (w - kx)^2 - (\mu_0^2 + \beta^2) - \frac{\beta k}{\mu_0}\right] v_1(x) = 0,$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + (w - kx)^2 - (\mu_0^2 + \beta^2) + \frac{\beta k}{\mu_0}\right] v_2(x) = 0,$$

$$(\mu_0^2 + \beta^2) u_1(x) = i\left[\beta\frac{\partial}{\partial x} + \mu_0(w - kx)\right] v_2(x),$$

$$(\mu_0^2 + \beta^2) u_2(x) = i\left[\beta\frac{\partial}{\partial x} - \mu_0(w - kx)\right] v_1(x).$$

Effectuant le changement de variable $w - kx = \lambda X$ et déterminant λ par la condition $\lambda^4/k^2 = -1/4$, d'où

$$X = \sqrt{\frac{2}{k}}\, e^{-i\frac{\pi}{4}}(w - kx),$$

nous sommes amenés aux équations

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} - \frac{i(\mu_0^2 + \beta^2)}{2k}\right] \mathfrak{A}_z(X) = 0,$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} - \frac{i(\mu_0^2 + \beta^2)}{2k} - \frac{i\beta}{2\mu_0}\right] v_1(X) = 0,$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} - \frac{i(\mu_0^2 + \beta^2)}{2k} + \frac{i\beta}{2\mu_0}\right] v_2(X) = 0,$$

$$(\mu_0^2 + \beta^2) u_1(X) = -\frac{ik\beta}{\lambda}\left(\frac{\partial}{\partial X} - \frac{i\mu_0}{2\beta}X\right) v_2(X),$$

$$(\mu_0^2 + \beta^2) u_2(X) = -\frac{ik\beta}{\lambda}\left(\frac{\partial}{\partial X} + \frac{i\mu_0}{2\beta}X\right) v_1(X);$$

Désignant par $D_\nu(X)$ les fonctions de Weber-Hermite solutions de l'équa-

tion $y'' + [\nu + (1/2) - (X^2/4)]y = 0$, nous obtenons en posant

$$\nu_0 = -i\left(\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k}\right) - \frac{1}{2},$$

$$\nu_1 = -i\left[\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k} + \frac{\beta}{2\mu_0}\right] - \frac{1}{2},$$

$$\nu_2 = -i\left[\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k} - \frac{\beta}{2\mu_0}\right] - \frac{1}{2},$$

$$\mathcal{A}_z(X) = C_0 D_{\nu_0}(X), \qquad \mathcal{E}_z(X) = \frac{\lambda}{\mu_0} C_0 [\nu_0 D_{\nu_0 - 1}(X) + D_{\nu_0 + 1}(X)],$$

$$v_1(X) = C_1 D_{\nu_1}(X); \qquad v_2(X) = C_2 D_{\nu_2}(X);$$

$$u_1 = \frac{i\lambda C_2}{\mu_0^2 + \beta^2}[(\mu_0 - i\beta) D_{\nu_2 + 1}(X) + \nu_2(\mu_0 + i\beta) D_{\nu_2 - 1}(X)],$$

$$u_2 = -\frac{i\lambda C_1}{\mu_0^2 + \beta^2}[(\mu_0 + i\beta) D_{\nu_1 + 1}(X) + \nu_1(\mu_0 - i\beta) D_{\nu_1 - 1}(X)].$$

C_0, C_1, C_2 désignent trois constantes arbitraires. A partir de ces expressions les relations (2) nous donnent immédiatement $\mathcal{A}_x(X)$, $\mathcal{A}_y(X)$, $\mathcal{E}_x(X)$, $\mathcal{E}_y(X)$. Nous en déduisons les ondes non directement évolutives

$$\mathcal{V}(X) = \frac{i\lambda}{2}\left\{C_1\left[\frac{\nu_1}{\mu_0 + i\beta} D_{\nu_1 - 1}(X) - \frac{1}{\mu_0 - i\beta} D_{\nu_1 + 1}(X)\right]\right.$$
$$\left. - C_2\left[\frac{\nu_2}{\mu_0 - i\beta} D_{\nu_2 - 1}(X) - \frac{1}{\mu_0 + i\beta} D_{\nu_2 + 1}(X)\right]\right\},$$

$$\mathcal{H}_x(X) = \frac{\beta}{\mu_0} C_0 D_{\nu_0}(X),$$

$$\mathcal{H}_y(X) = \frac{\lambda}{\mu_0} C_0 [\nu_0 D_{\nu_0 - 1}(X) - D_{\nu_0 + 1}(X)],$$

$$\mathcal{H}_z(X) = -\frac{i\lambda}{2}\left\{C_1\left[\frac{\nu_1}{\mu_0 + i\beta} D_{\nu_1 - 1}(X) - \frac{1}{\mu_0 - i\beta} D_{\nu_1 + 1}(X)\right]\right.$$
$$\left. + C_2\left[\frac{\nu_2}{\mu_0 - i\beta} D_{\nu_2 - 1}(X) - \frac{1}{\mu_0 + i\beta} D_{\nu_2 + 1}(X)\right]\right\}.$$

Dans le cas d'interaction avec un champ électrique constant les dix fonctions d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ s'expriment donc comme celles de l'électron de Dirac [F. Sauter (2), S. Szczeniowski (3)] par des combinaisons linéaires de fonctions de Weber-Hermite.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 997.

(2) *Z. Phys.*, **69**, 1931, p. 742-764.

(3) *Z. Phys.*, **73**, 1931, p. 553-559.

TÉLÉTECHNIQUE. — *Fonction de transfert des relais à zone morte et hystérésis.* Note (*) de M. **Ralph Setton**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'équation de transfert d'un relais à zone morte et hystérésis est calculée par la transformation de Laplace. A l'encontre de celle donnée par Kochenburger, cette équation ne comporte pas d'approximation.

L'étude théorique des servomécanismes à relais est rendue compliquée par suite de la présence de ces relais. Diverses solutions ont été proposées pour permettre d'appliquer à leur calcul les méthodes utilisées dans le cas des servomécanismes linéaires. Une des plus simples et des plus immédiates, donnée par Kochenburger ([1]), utilise pour le relais une fonction de transfert calculée à partir du premier terme du développement en série de Fourier de la fonction donnant S en fonction du temps, S étant le « signal » sortant du relais actionné par un signal d'entrée E de nature périodique. Cette solution néglige délibérément les termes d'ordre supérieur, et l'approximation n'est bonne que pour une plage de valeurs restreinte. Nous croyons pouvoir éliminer ce défaut en effectuant un même type de calcul sur la fonction exacte, sans passer par le développement en série de Fourier.

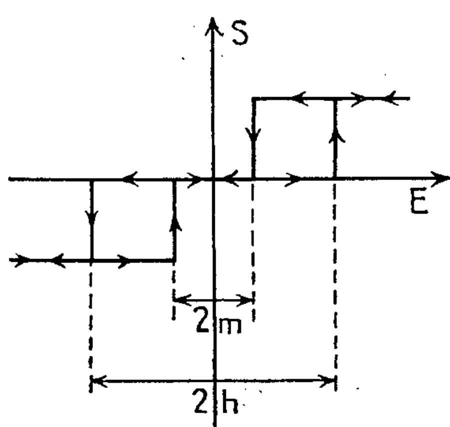


Fig. 1.

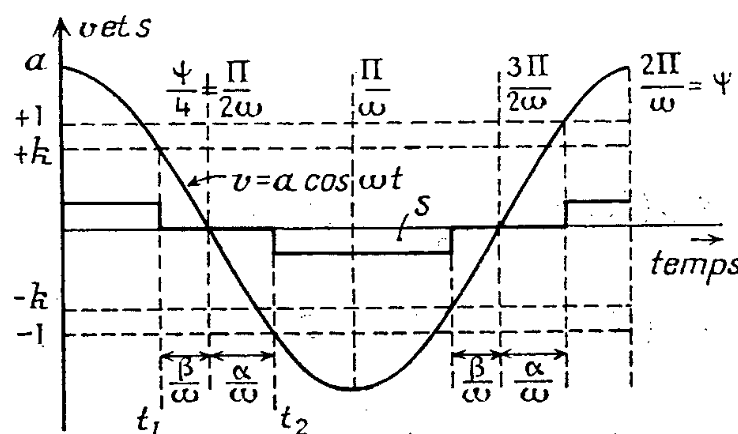


Fig. 2.

Considérons un relais dont les caractéristiques sont données dans la figure 1, comportant une « zone d'hystérésis » de largeur $2h$, et une « zone morte » de largeur $2m$, avec

(1) $$-h \leqq m \leqq +h.$$

On envoie dans le relais un signal d'entrée E de la forme

(2) $$E = A\cos\omega t$$

dont l'amplitude A est suffisante pour actionner le relais, ce qui revient à poser $A \gg h$. Nous retrouvons à la sortie un signal S dont l'amplitude est absolument indépendante de A, et dont la période est la même que celle de E, soit

$$\psi = \frac{2\pi}{\omega}.$$

En divisant (2) par h, on a

(3) $$\frac{E}{h} = \frac{A}{h}\cos\omega t,$$

soit

(4) $$v = a\cos\omega t$$

avec

(5) $$v = \frac{E}{h} \qquad \text{et} \qquad a = \frac{A}{h}.$$

L'équation (4) est sans dimensions, l'unité de signal étant h. Si l'on pose aussi

(6) $$\frac{m}{h} = k \qquad (-1 \leq k \leq +1),$$

on peut tracer les courbes de la figure 2, dont on tire

$$t_1 = \frac{1}{\omega}\arccos\frac{k}{a} = \frac{\pi}{2\omega} - \frac{\beta}{\omega},$$

d'où

(7) $$\beta = \arcsin\frac{k}{a}$$

et aussi

$$t_2 = \frac{1}{\omega}\arccos\left(\frac{-1}{a}\right) = \frac{\pi}{2\omega} + \frac{\alpha}{\omega},$$

soit

(8) $$\alpha = \arcsin\frac{1}{a}.$$

La correspondance entre les différentes valeurs de S et le temps est donnée dans le tableau suivant, valable pour la $(g+1)^{\text{ième}}$ période :

S.	t.
$+$S.............	$0 + g\psi \leq t \leq \frac{\psi}{4} - \frac{\beta}{\omega} + g\psi$
$-$S.............	$\frac{\psi}{4} + \frac{\alpha}{\omega} + g\psi \leq t \leq 3\frac{\psi}{4} - \frac{\beta}{\omega} + g\psi$
$+$S.............	$3\frac{\psi}{4} + \frac{\alpha}{\omega} + g\psi \leq t \leq \psi + g\psi$

S étant égal à zéro pour le reste de la période.

En opérant la transformation de Laplace sur S, on trouve

(9) $$\mathcal{L}[S(t)] \equiv \int_0^\infty S(t)\,e^{-pt}\,dt$$
$$= S\sum_{g=0}\left[\int_{g\psi}^{\frac{\psi}{4}-\frac{\beta}{\omega}+g\psi} e^{-pt}\,dt + \int_{\frac{\psi}{4}+\frac{\alpha}{\omega}+g\psi}^{3\frac{\psi}{4}-\frac{\beta}{\omega}+g\psi} (-1)\,e^{-pt}\,dt + \int_{3\frac{\psi}{4}+\frac{\alpha}{\omega}+g\psi}^{\psi+g\psi} e^{-pt}\,dt\right]$$
$$= \frac{S}{p}\left(1 - \frac{e^{p\frac{\beta}{\omega}} + e^{-p\frac{\alpha}{\omega}}}{2\,\mathrm{ch}\,p\frac{\psi}{4}}\right).$$

Pour le signal d'entrée $v(t)$,

(10) $$\mathcal{L}[v(t)] = \mathcal{L}(a\cos\omega t) = \frac{ap}{p^2+\omega^2}.$$

La fonction de transfert $R(p)$ du relais sera

$$R(p) = \frac{\mathcal{L}S(t)}{\mathcal{L}v(t)}$$

$$= \frac{S(p^2+\omega^2)}{ap^2}\left(1 - \frac{e^{p\frac{\beta}{\omega}} + e^{-p\frac{\alpha}{\omega}}}{2\,\mathrm{ch}\,p\frac{\psi}{4}}\right)$$

(11) $$= \frac{S}{a}\left(1+\frac{\omega^2}{p^2}\right)\left(\frac{2\,\mathrm{ch}\,\frac{\pi}{2\omega}p - e^{p\frac{\beta}{\omega}} - e^{-p\frac{\alpha}{\omega}}}{2\,\mathrm{ch}\,\frac{\pi}{2\omega}p}\right).$$

Si l'on remplace p par $j\omega$ dans (11), les termes $(1+\omega^2/p^2)$ et $\mathrm{ch}(\pi/2\omega)p$ deviennent individuellement égaux à zéro, mais leur rapport a pour valeur

$$\lim_{p\to j\omega} \frac{1+\frac{\omega^2}{p^2}}{\mathrm{ch}\,\frac{\pi}{2\omega}p} = \frac{-4}{\pi}.$$

Donc,

(12) $$R(j\omega) = \frac{2S}{\pi a}\left(e^{j\arcsin\left(\frac{k}{a}\right)} + e^{-j\arcsin\left(\frac{1}{a}\right)}\right)$$

ou

(13) $$R(j\omega) = \frac{2S}{\pi a}\left(\sqrt{1-\frac{k^2}{a^2}} + j\frac{k}{a} + \sqrt{1-\frac{1}{a^2}} - j\frac{1}{a}\right).$$

Les expressions (12) et (13), qui sont équivalentes, constituent l'équation de transfert du relais. On peut remarquer qu'elles sont indépendantes de la fréquence de E, mais sont uniquement fonction des paramètres a et k. Elles sont aussi simples que celle donnée par Kochenburger, et ne comportent aucune approximation.

(*) Séance du 20 février 1956.

[1] R. J. Kochenburger, *Trans. A. I. E. E.*, 69, n° 1, 1950, p. 270-284.

ÉLECTRICITÉ. — *La détermination du champ ionisé dans quelques systèmes simples.* Note de M. **Jean Dupuy**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les électrofiltres peuvent être en général assimilés à des systèmes ionisants simples. Leur prédétermination suppose la connaissance des champs ionisés dans de tels systèmes. On montre ici que l'on peut obtenir des formules pratiquement utilisables en négligeant la diffusion des ions.

On obtient une expression du champ ionisé E pour de grandes distances

entre électrodes en négligeant la diffusion des ions et la « couronne ». La méthode de calcul a été d'abord indiquée par Deutsch puis reprise par Popkov ([1]); on sait que les expressions du champ prennent une forme simple si l'on introduit le gradient de disrupture E_0 qui pratiquement peut être supposé indépendant du courant d'ionisation ([2]).

Pour un fil ionisant de rayon a on sait que le champ en un point $M(\rho)$ d'un champ cylindrique a pour expression (système u. e. s. c. g. s.).

$$E=\left[\frac{2J}{k}\frac{\rho^2-a^2}{\rho^2}+E_0^2\frac{a^2}{\rho^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

ou J désigne le courant total émis par centimètre de fil et k la mobilité ionique.

Pour un système quelconque on obtient la valeur du champ ionisé le long de chaque ligne de force en considérant la densité de courant js à la surface de l'électrode extérieure dans le tube de force correspondant.

Système fil-plan parallèle. — On trouve dans la bibliographie technique la formule suivante relative au champ ionisé au droit d'un fil

$$E=\frac{2}{1-\left(\frac{x}{H}\right)^2}\left[\frac{4\pi}{3k}jsH\left(1-\frac{3}{2}\frac{x}{H}+\frac{1}{2}\left(\frac{x}{H}\right)^3\right)+E_0^2\frac{a^2}{H^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

ou H est la distance du fil au plan et x est l'abcisse comptée à partir du plan à l'encontre des formules suivantes ou x est l'abcisse comptée à partir du fil.

Système fil équidistant de 2 plans. — Nous avons établi par la même méthode l'expression du champ ionisé en chaque point d'un tel système; le champ au droit d'un fil a pour expression

$$E=\frac{2}{\sin\frac{\pi}{2h}x}\left[\frac{4hjs}{k}\left(\cos\frac{\pi a}{2h}-\cos\frac{\pi x}{2h}\right)+E_0^2a^2\left(\frac{\pi}{4h}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

Le potentiel correspondant se déduit par intégration : en particulier la densité de courant js est reliée au potentiel maximum appliqué sur le fil par la relation

$$\frac{V-V_0}{V_0}=\frac{F(\alpha)}{\operatorname{Log}\frac{4h}{\pi a}}$$

où V_0 est la tension d'apparition de l'effet couronne; $\alpha=64h^3js/kE_0^2a^2\pi^2$, $2h$ distance des deux plans

$$F(\alpha)=\frac{1}{2}\left[\sqrt{2\alpha+1}\operatorname{Log}\frac{(\sqrt{2\alpha+1}-1)(\sqrt{2\alpha+1}+\sqrt{\alpha+1})}{(\sqrt{2\alpha+1}+1)(\sqrt{2\alpha+1}-\sqrt{\alpha+1})}-\operatorname{Log}\frac{\alpha}{2}\frac{\sqrt{\alpha+1}+1}{\sqrt{\alpha+1}-1}\right]$$

Système nappe de fils parallèles en face d'un plan. — Nous avons établi de

même pour l'expression du champ au droit d'un fil

$$E = \frac{2}{1 - e^{-2\pi\frac{x}{d}}} \left[\frac{djs}{k} \left(e^{-2\pi\frac{x}{d}} - e^{-2\pi\frac{a}{d}} + 2\frac{\pi}{d}(x - a) \right) + E_0^2 r^2 \frac{\pi^2}{d^2} \right]^{\frac{1}{2}},$$

d étant l'écartement des fils et h la distance du fil au plan.

Le champ dans une large bande près du plateau est constant, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas de la ligne de force envisagée; une expression approchée du potentiel ionisé valable dans la région où le champ peut être considéré comme constant s'écrit

$$U = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{8\pi js}{k}} \left(h - \frac{d}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \left[1 - \left(\frac{2\pi x - d}{2\pi h - d} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Système nappe de fils entre deux plans. — Dans un système représentant un électrofiltre à plaques soit une nappe de fils d'écartement d placés à égale distance de deux plans distants de $2h$, on a établi de même la formule suivante donnant le champ au droit d'un fil

$$E = \coth\frac{\pi}{d}x \left[\frac{8\,djs}{k} \operatorname{Log} \frac{\operatorname{ch}\frac{\pi}{d}x}{\operatorname{ch}\frac{\pi}{d}a} + E_0^2 a^2 \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \left(h > \frac{3}{4}d \right).$$

Ici aussi on dispose d'une large bande près des plateaux où le champ est constant et a pour expression

$$E = \left[\frac{8\,djs}{k} \left(\frac{\pi}{d}x - \operatorname{Log} 2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}.$$

une expression pratique du potentiel dans la région utile du champ sera donnée par

$$U = \frac{4}{3\pi}\sqrt{\frac{2js}{k}} (\pi h - d \operatorname{Log} 2)^{\frac{3}{2}} \left[1 - \left(1 - \frac{x}{h - \frac{d}{\pi}\operatorname{Log} 2} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Les courbes $E = f(x)$ ont été construites pour différents courants js et pour différents rayons de fils ionisants : elles présentent un minimum, le champ augmentant à l'approche de l'électrode extérieure. Les potentiels correspondants déduits par intégration graphique s'accordent avec les mesures expérimentales effectuées à la sonde cylindrique froide ([3]) et à la sonde incandescente, les courants js étant mesurés grâce à des plaquettes isolées sur l'électrode extérieure. Pour l'expérimentation on a pris des fils de rayon $a = 0,025$ cm et $a = 0,05$ cm les distances d et h dont il est question plus haut ont été prises égales à 15 cm; la majorité des mesures a été faite en tension négative, le fil ionisant étant porté jusqu'à 75 kV continu; les tensions V_0 de seuil étaient

relevées et servaient à la détermination de E_0 dans chaque système ; de telles valeurs de E_0 ne s'écartent pas de plus de 10 % des valeurs prédéterminées par des formules empiriques de Peek de la forme

$$E_0 = A + \sqrt{\frac{B}{a}}$$

A, B étant des constantes.

(1) *Izv techn.*, n° 5, 1953, p. 664-674.
(2) N. A. Kaptzov, *Elektrische Vorgänge in gasen und im Vakuum*, Berlin, 1955.
(3) R. Cochet, J. Dupuy, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2387.

MAGNÉTISME. — *Superéchange et propriétés magnétiques du palladium entre* 80 *et* 1600° K. Note (*) de M. **Jules Wucher**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les nombreux résultats expérimentaux relatifs aux propriétés magnétiques du palladium [1], [2] concordent remarquablement bien. Nous avons étendu l'intervalle des mesures de quelques centaines de degrés vers les hautes températures et repris une étude plus détaillée entre 80 et 300° K. La susceptibilité du Pd passe par un maximum étalé vers 80° K [1], puis décroît avec de faibles paliers vers 160 et 230° K [3] pour suivre entre 700 et 1600° K une loi de Weiss $(\chi_M + 20)(T + 90) = 0,250$.

T° K.	$\chi.10^6$.	$(\chi_M + 20).10^6$.	$(\chi_M + 20)T$.	$(\chi_M + 20)(T + 90)$.
757	2,576	294,9	0,2232	$0,249_8$
816	2,404	276,5	0,2256	$0,250_5$
889	2,202	255,0	0,2267	$0,249_6$
937	2,095	243,6	0,2283	$0,250_2$
1 007	1,946	227,7	0,2293	$0,249_8$
1 070	1,833	215,6	0,2307	$0,250_1$
1 151	1,700	201,4	0,2318	$0,249_9$
1 221	1,593	190,0	0,2320	$0,249_1$
1 313	1,480	178,0	0,2337	$0,249_7$
1 398	1,382	167,5	0,2342	$0,249_2$
1 479	1,302	159,0	0,2352	$0,249_5$
1 565	1,230	151,3	0,2368	$0,250_4$
1 649	1,169	144,8	0,2388	$0,251_8$

L'interprétation théorique de ce comportement est bien moins satisfaisante. La théorie des bandes [4], [5] appliquée au Pd donne bien l'allure générale des courbes expérimentales avec trois paramètres (q, Θ_F, Θ') ajustés, mais ne permet pas d'interpréter d'une façon simple le maximum de χ vers 80° K.

Nous avons abordé l'étude théorique d'un point de vue très différent en ne considérant que des interactions de *superéchange* entre proches voisins. Pour le nombre moyen de vacance d'électrons d par atome de Pd nous avons choisi

$q = 0,65$ résultant de l'étude de Pd hydrogéné ([2]). Nous partons donc de l'hypothèse que dans le Pd pur, sur N atomes, il y a 0,65 N atomes à l'état $(4d)^9$, porteurs d'un moment magnétique et 0,35 N atomes à l'état $(4d)^{10}$ dépourvus de moment. Pour simplifier nous admettons qu'un atome $(d)^9$ possède le moment théorique du spin 1/2, sans contribution orbitale.

Dans le réseau cubique à faces centrées chaque atome possède douze proches voisins à la distance $a/\sqrt{2}$ et six seconds voisins à la distance a. Nous négligerons les interactions entre seconds voisins, qui se manifesteront probablement dans les propriétés magnétiques non encore mesurées aux très basses températures (entre 1 et 20°K).

Pour préciser notre modèle d'interaction par superéchange, considérons un triangle équilatéral *isolé* de côté $a/\sqrt{2}$, formé de deux atomes $(d)^9$ de spins $\vec{s}_1$ et $\vec{s}_2$ et d'un atome $(d)^{10}$ neutre. Nous admettons que le couplage antiparallèle des deux spins $\vec{s}_1$ et $\vec{s}_2$ se fait par l'intermédiaire de l'atome d^{10}, l'interaction étant de la forme $J\vec{s}_1 . \vec{s}_2$. Dans un tétraèdre régulier *isolé* de côté $a/\sqrt{2}$ formé de deux $(d)^9$ et deux $(d)^{10}$, nous admettrons une interaction $2J\vec{s}_1 . \vec{s}_2$.

De façon plus générale pour deux atomes $(d)^9$ proches voisins, nous admettrons une interaction $nJ\vec{s}_1 . \vec{s}_2$ avec $n = 4$, 3, 2, 1 ou 0 suivant le nombre d'atomes $(d)^{10}$ occupant les quatre sites d'interaction possibles.

Pour calculer approximativement la répartition statistique entre les divers modes possibles d'interaction, nous sommes partis d'une configuration de seize atomes comprenant un tétraèdre régulier au centre et douze atomes placés dans les sites d'interaction possibles relatifs aux quatre atomes centraux.

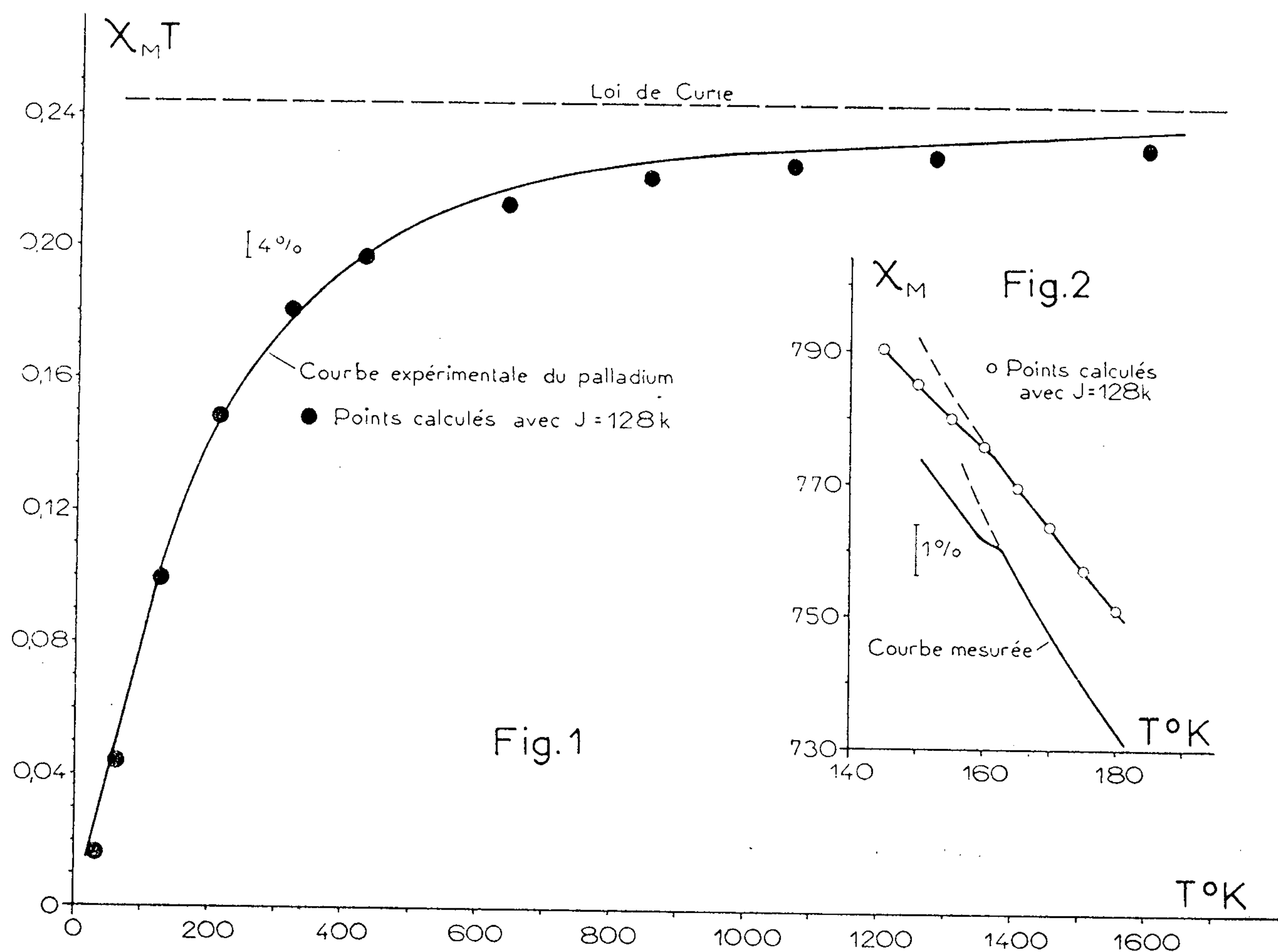
La répartition en $(d)^9$ et $(d)^{10}$ aux quatre sommets du tétraèdre est donnée par les termes du polynome $(x+y)^4$, avec $x = 0,65$ et $y = 0,35$. Celle des douze atomes environnants par $(x+y)^{12}$. On obtient finalement la formule théorique suivante :

$$\chi_M T = \frac{N\mu_B^2}{kT}\left[\quad 0,0736\,\frac{8\,e^{-\tau}}{3\,e^{-\tau}+1} + 0,4066\,\frac{8\,e^{-2\tau}}{3\,e^{-2\tau}+1} + 0,3074\,\frac{8\,e^{-3\tau}}{3\,e^{-3\tau}+1}\right.$$
$$+ 0,0458\,\frac{8\,e^{-4\tau}}{3\,e^{-4\tau}+1} + 0,0297\,\frac{20\,e^{-1,5\tau}+4}{4\,e^{-1,5\tau}+4} + 0,0372\,\frac{20\,e^{-3\tau}+4}{4\,e^{-3\tau}+4}$$
$$\left. + 0,0008\,\frac{20\,e^{-4,5\tau}+4}{4\,e^{-4,5\tau}+4} + 0,1824\,\frac{40\,e^{-2,1\tau}+24\,e^{-0,7\tau}}{5\,e^{-2,1\tau}+9\,e^{-0,7\tau}+2}\right],$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, k la constante de Boltzmann, N le nombre d'Avogadro et $\tau = J/kT$.

Dans la figure 1 nous avons porté la courbe expérimentale $\chi_M T$ en fonction de T. Les points calculés suivant la formule ci-dessus avec le seul paramètre d'ajustement $J = 128k$ se placent à mieux que 3 % dans tout l'intervalle des températures compris entre 100 et 1600°K. La fonction $8\,e^{-\tau}/(3\,e^{-\tau}+1)$ passe par un maximum pour $\tau = 1,6$, ce qui est vérifié avec $J = 128k$ et $T = 80°K$.

La théorie donne donc une interprétation immédiate du maximum observé vers 80° K. Elle a permis en outre de prévoir les faibles paliers observés expérimentalement vers 160° K (*fig.* 2) et 230° K.



Une extension de cette théorie aux propriétés magnétiques des alliages à base de palladium est en cours d'étude.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) F. E. HOARE et J. C. MATTHEWS, *Proc. Roy. Soc.*, A **212**, 1952, p. 137.

(2) J. WUCHER, *Ann. Phys.*, **7**, 1952, p. 317.

(3) Ces paliers visibles sur la courbe publiée par F. E. Hoare et J. C. Mattews ont été retrouvés par N. Perakis (mesures inédites) et confirmés par mes propres mesures. On avait tendance à les attribuer à des erreurs de mesures.

(4) E. P. WOHLFARTH, *Proc. Leeds Phil. Soc.*, **5**, 1949, p. 89.

(5) E. KRONQUIST, *Arkiv för Fysik*, **10**, 1955, p. 49.

ÉLECTRONIQUE. — *Effets thermomagnétoélectriques dans l'antimoniure d'indium.* Note (*) de M. **PIERRE AIGRAIN**, Mlle **CLAUDETTE RIGAUX** et M. **JEAN-MARIE THUILLIER**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'existence de deux types de porteurs dans un semi-conducteur entraîne, en présence d'un gradient de température, d'importants courants de diffusion

d'électrons et de trous. Un champ magnétique normal au gradient de température dévie les porteurs, il en résulte l'apparition d'un champ électrique suivant la troisième direction, qui constitue un effet Nernst anormal.

Notre travail a porté sur différents échantillons d'antimoniure d'indium dont nous avons au préalable déterminé les caractéristiques par les mesures de la conductivité électrique et de l'effet Hall. L'étude du pouvoir thermoélectrique a permis une vérification des résultats et, en outre, la détermination du rapport des masses effectives. Les différents échantillons étudiés donnent des résultats concordants.

1. Conductivité électrique. — A température suffisamment élevée, la conductivité varie suivant la loi $\sigma = A \exp - (\varepsilon_0/2kT)$, où ε_0 est l'énergie d'ionisation extrapolée au zéro absolu. La pente de la portion rectiligne de la courbe $\log \sigma$ en fonction de $1/T$ donne ε_0. $\varepsilon_0 = 0,24$ eV (*fig.* 1).

2. Effet Hall. — La constante de Hall vaut

$$-\frac{3\pi}{8qc}\frac{xb^2-1}{(xb+1)^2},$$

$x = n/p$, rapport des densités des électrons et des trous;

$b = \mu_n/\mu_p$, rapport des mobilités des électrons et des trous, supposé indépendant de la température.

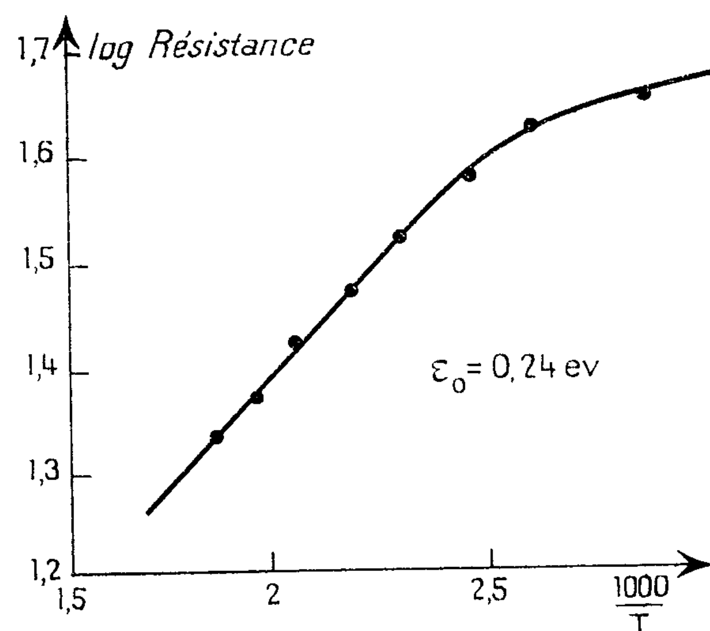


Fig. 1.

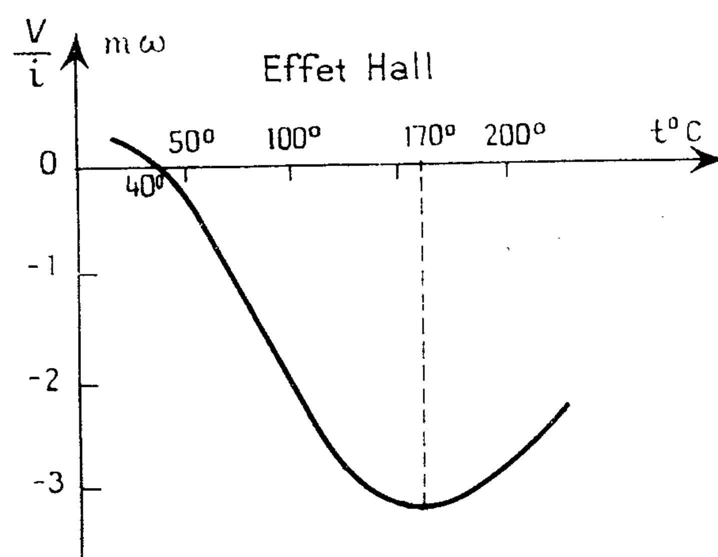


Fig. 2.

La variation de la constante de Hall avec la température pour un échantillon de type p est représentée sur la figure 2. En supposant toutes les impuretés ionisées à la température de l'expérience, ce qui est légitime dans le cas d'un spécimen assez pur, on peut établir la relation

$$(1) \qquad \frac{1-x}{\sqrt{x}} = \frac{1-x_0}{\sqrt{x_0}}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp - \frac{\varepsilon_0}{2K}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right),$$

x et x_0 correspondant aux températures T et T_0. Pour $T_0 = 313°$ K, tempéra-

ture d'annulation de l'effet, $x_0 = 1/b^2$. Pour $T = 443^\circ$ K, température du minimum de l'effet, $x = 1/b$. Portant dans (1), nous obtenons une évaluation de b, $b = 42,5$.

3. Effet Seebeck. — Le pouvoir thermoélectrique θ d'un semi-conducteur s'exprime par

$$(2) \qquad \theta = \frac{K}{q}\left[\frac{1-xb}{1+xb}\left(2+\frac{\varepsilon}{2KT}\right)+\frac{1}{2}\log\alpha x\right],$$

ε, largeur de la bande interdite à la température T;
$K/q = 86\ \mu V/d^0$; $\alpha = (m_p/m_n)^{3/2}$, où m_p et m_n sont les masses effectives.

Les équations (1) et (2) justifient les résultats expérimentaux (*fig.* 3).

a. Calcul du maximum de l'effet thermoélectrique :

$$\frac{\varepsilon_0}{KT}(x^2b^2-1)(1+x)+(1-x)\left(3+\frac{\varepsilon_0}{KT}\right)\left[(1+xb)^2-4bx\left(2+\frac{\varepsilon}{2KT}\right)\right]=0$$

un calcul approché donne $x = 2,8.10^{-4}$. En portant x dans (1) où $T_0 = 313^\circ K$, $x_0 = 1/b^2$, nous obtenons $T = 295^\circ K$. La courbe expérimentale indique $T = 291^\circ,5$.

b. Annulation de l'effet thermoélectrique. — L'expérience montre que l'effet s'annule à 436° K. D'après (1) $x = 1,9.10^{-2}$. Portant dans (2), nous obtenons $\alpha = 21,4$ et $m_p/m_n = 7,7$. Les récentes mesures des résonances cyclotron donnent cette valeur.

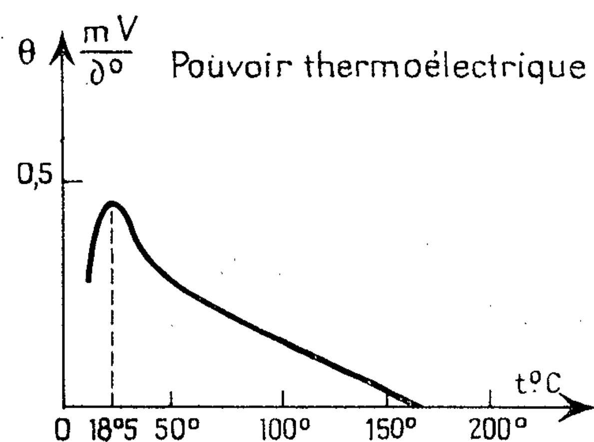


Fig. 3.

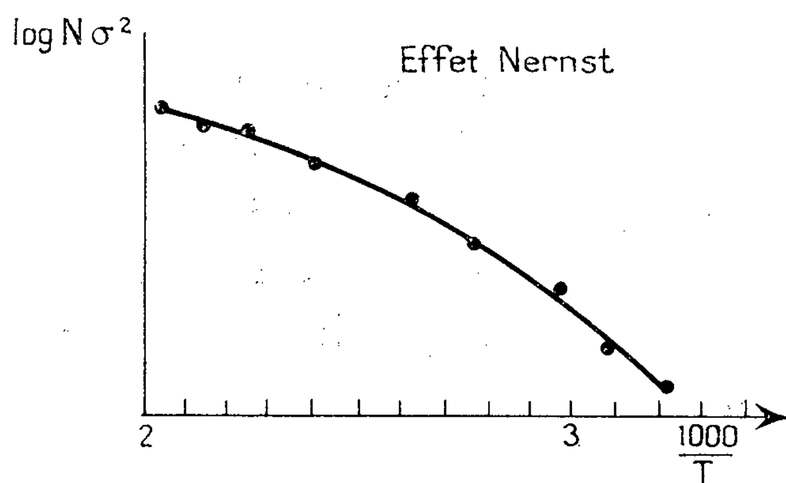


Fig. 4.

4. Effet Nernst. — *a*. Le champ électrique de Nernst est relié à la température par l'expression

$$\frac{-E_y}{H\dfrac{dT}{dx}}=\frac{3\pi}{8qc}k\left[-\frac{1}{2}\frac{(n\mu_n^2-p\mu_p^2)(n\mu_n-p\mu_p)}{(n\mu_n+p\mu_p)^2}+\frac{np\mu_n\mu_p(\mu_n+\mu_p)}{(n\mu_n+p\mu_p)^2}\left(3-\frac{\varepsilon_0}{KT}\right)\right].$$

Le premier terme est nul pour $T = 313^\circ$K où $x = 1/b^2$ et $T = 443^\circ$K où $x = 1/b$. On vérifie aisément qu'il est toujours petit par rapport au second. $N\sigma^2$ est proportionnel à $T^{-(3/2)}e^{-(\varepsilon_0/KT)}[(\varepsilon_0/KT-3)]$; en admettant que les mobi-

lités varient en $T^{-(3/2)}$:

$$\frac{d(\log N\sigma^2)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{3}{2}T - \frac{\varepsilon_0}{K}\left(1 - \frac{1}{\frac{\varepsilon_0}{KT} - 3}\right).$$

On peut vérifier ce résultat sur la figure 4. Pour $T = 362°K$,

$$\frac{d\log N\sigma^2}{d\frac{1}{T}} = 1815,$$

d'après la théorie. L'expérience donne 1970.

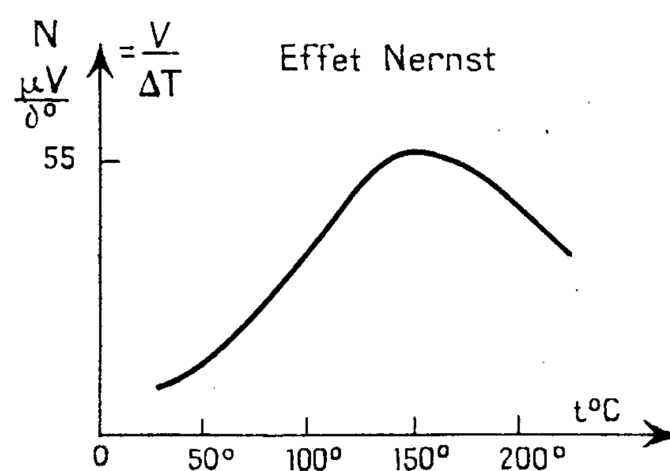


Fig. 5.

b. Maximum de l'effet Nernst (*fig.* 5). — L'échantillon envisagé présente un effet maximum à la température $T = 423°K$,

$$N \propto \frac{npb\mu_p(b+1)}{(nb+1)^2}\left(\frac{\varepsilon_0}{KT} - 3\right).$$

La température du maximum prévue par la théorie est $T = 400°K$. Expérimentalement, nous trouvons 423°K. Ce désaccord peut s'interpréter si la loi en $T^{-(3/2)}$ admise pour μ_p n'est plus valable.

En résumé, ces expériences sont en bon accord avec la théorie, et permettent une détermination simple du rapport des masses effectives et des mobilités des porteurs.

(*) Séance du 20 février 1956.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le calcul des courants de défauts.*

Note (*) de M. Louis Castagnetto, transmise par M. Léopold Escande.

On montre l'avantage d'introduire directement les caractéristiques du défaut sans utiliser les composantes symétriques.

Soient

$$[I] = \begin{bmatrix} I_a \\ I_b \\ I_c \end{bmatrix}; \qquad [V] = \begin{bmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{bmatrix}$$

les matrices représentant au point du défaut et pendant la durée de ce dernier, les trois courants de défaut et les différences de potentiel entre chaque phase et la terre.

On considère un réseau polyphasé symétrique dont les impédances et les admittances homopolaires, directes et inverses, vues du défaut seront désignées respectivement par

$$Z_h,\quad Z_d,\quad Z_i;\qquad Y_h,\quad Y_d,\quad Y_i.$$

On posera

$$[S]=\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & a^2 & a \\ 1 & a & a^2 \end{bmatrix};\qquad [V_s]=\begin{bmatrix} V_a^0 \\ V_a^+ \\ V_a^- \end{bmatrix};\qquad [I_s]=\begin{bmatrix} I_a^0 \\ I_a^+ \\ I_a^- \end{bmatrix};\qquad a=e^{j\frac{2\pi}{3}}.$$

On peut écrire alors

$$[V]=[S][V_s];\qquad [I_s]=[S]^{-1}[I].$$

Or, d'après un théorème de Fallou :

$$[V_s]=\begin{bmatrix} 0 \\ V_f \\ 0 \end{bmatrix}-\begin{bmatrix} Z_h & 0 & 0 \\ 0 & Z_d & 0 \\ 0 & 0 & Z_i \end{bmatrix}[I_s],$$

où V_f est la différence de potentiel entre la phase « a » et la terre avant l'apparition du défaut.

Il vient

$$[V]=[S]\begin{bmatrix} 0 \\ V_f \\ 0 \end{bmatrix}-[S]\begin{bmatrix} Z_h & 0 & 0 \\ 0 & Z_d & 0 \\ 0 & 0 & Z_i \end{bmatrix}[S]^{-1}[I]$$

et en effectuant

$$[V]=V_f\begin{bmatrix} 1 \\ a_2 \\ 1 \end{bmatrix}-\frac{1}{3}\begin{bmatrix} Z_h+Z_d+Z_i & Z_h+aZ_d+a^2Z_i & Z_h+a^2Z_d+aZ_i \\ Z_h+a^2Z_d+aZ_i & Z_h+Z_d+Z_i & Z_h+aZ_d+a^2Z_i \\ Z_h+aZ_d+a^2Z_i & Z_h+a^2Z_d+aZ_i & Z_h+Z_d+Z_i \end{bmatrix}[I];$$

formule qui relie directement les matrices $[V]$ et $[I]$.

Du fait que

$$\left[[S]\begin{bmatrix} Z_h & 0 & 0 \\ 0 & Z_d & 0 \\ 0 & 0 & Z_i \end{bmatrix}[S]^{-1}\right]^{-1}=[S]\begin{bmatrix} Y_h & 0 & 0 \\ 0 & Y_d & 0 \\ 0 & 0 & Y_i \end{bmatrix}[S]^{-1},$$

on pourra écrire aussi :

$$[I]=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} Y_h+Y_d+Y_i & Y_h+aY_d+a^2Y_i & Y_h+a^2Y_d+aY_i \\ Y_h+a^2Y_d+aY_i & Y_h+Y_d+Y_i & Y_h+aY_d+a^2Y_i \\ Y_h+aY_d+a^2Y_i & Y_h+a^2Y_d+aY_i & Y_h+Y_d+Y_i \end{bmatrix}\begin{bmatrix} V_f-V_a \\ a^2V_f-V_b \\ aV_f-V_c \end{bmatrix}.$$

Si l'on désire les différences de potentiel entre phases pendant le défaut ces formules donnent :

$$ja\sqrt{3}\begin{bmatrix} V_{ab} \\ V_{bc} \\ V_{ca} \end{bmatrix}=3V_f\begin{bmatrix} a^2 \\ a \\ 1 \end{bmatrix}-\begin{bmatrix} a^2Z_d-Z_i & Z_d-a^2Z_i & aZ_d-aZ_i \\ aZ_d-aZ_i & a^2Z_d-Z_i & Z_d-a^2Z_i \\ Z_d-a^2Z_i & aZ_d-aZ_i & a^2Z_d-Z_i \end{bmatrix}[I].$$

On calcule ainsi directement les inconnues sans passer par le calcul préalable de leurs composantes symétriques.

Ces formules permettent de retrouver les résultats connus ainsi que de traiter des cas présentant d'autres dissymétries.

Une généralisation évidente donne les formules s'appliquant au cas d'un réseau symétrique n-phasé.

(*) Séance du 20 février 1956.

OPTIQUE. — *Mesure du pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet lointain de dépôts de silicium obtenus par évaporation sous vide.* Note de M[lles] **Sonja Kandare** et **Denise Fabre**, présentée par M. Eugène Darmois.

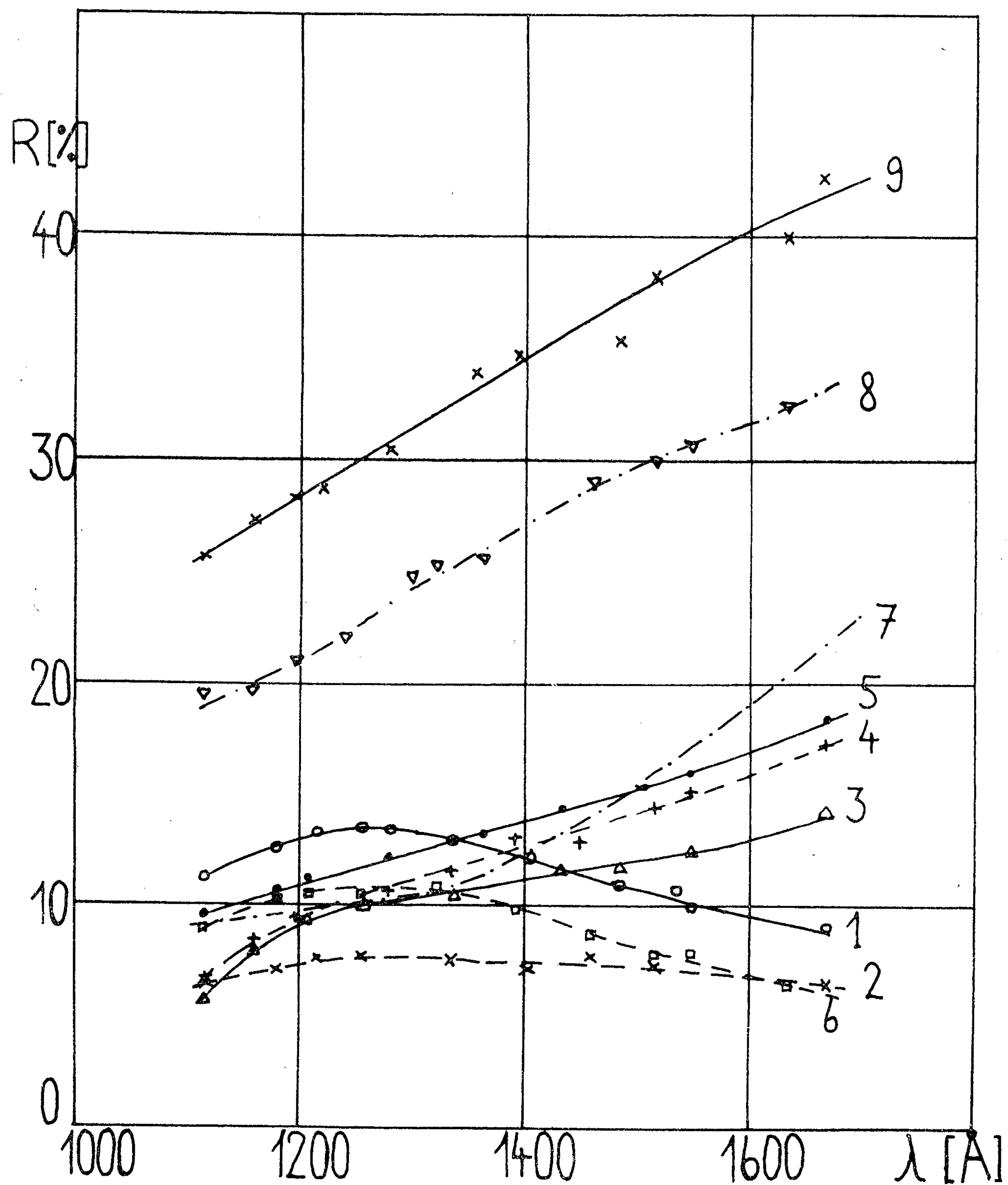
Les auteurs étudient le pouvoir réflecteur des couches minces de silicium dans l'ultraviolet lointain et observent, en fonction de l'épaisseur, des variations analogues à celles étudiées dans le visible par d'autres auteurs. Des conditions particulières d'évaporation entraînent une augmentation du pouvoir réflecteur.

Le silicium est un élément connu pour avoir un bon pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet, comme on peut en juger d'après les mesures de E. O. Hulburt (¹) qui trouve entre 2 100 et 2 800 Å un pouvoir réflecteur de 75 % environ pour du silicium massif. Dans l'ultraviolet lointain on peut citer les mesures de B. K. Johnson (²) qui trouve 23 % à 1340 Å et 29 % à 1640 Å, pour le silicium massif poli, et les mesures de P. R. Gleason (³) qui trouve 16 % à 1000 Å et 21 % à 1600 Å pour des couches obtenues par pulvérisation cathodique. Ces dernières couches présentaient dans le visible une transmission de 55 %; l'auteur ne précise d'ailleurs pas le procédé qu'il utilise pour mesurer cette transmission, ce qui est regrettable car ses couches sont vraisemblablement colorées.

Nous nous sommes proposés de compléter ces données, qui sont les seules existant à notre connaissance, par une étude des couches minces obtenues par évaporation.

Le matériel dont nous disposions ne nous permettant pas d'utiliser une évaporation par bombardement électronique (⁴) nous avons chauffé le silicium pur soit dans une gouttière de tantale, en restant en dessous du point de fusion du silicium, soit dans un creuset en fil de tungstène enrobé d'oxyde d'aluminium ou d'oxyde de beryllium, en nous plaçant au-dessus du point de fusion du silicium. Nous avons contrôlé la température de l'évaporation au moyen d'un dispositif de pyrométrie rudimentaire, selon la technique de W. L. Bond (⁵). Par ailleurs en nous referant au travail de G. Hass et N. W. Scott (⁶) sur l'oxydation des couches de silicium, il ne semble pas que dans nos conditions expérimentales il puisse se former

une quantité appréciable d'oxyde. Les mesures de pouvoir réflecteur ont été faites pour une incidence de 18° sur un appareillage décrit par ailleurs ([7]), ([8]). Nous avons évalué l'épaisseur relative des couches par la mesure de leur densité optique par photométrie photographique dans le violet, les couches étant de coloration jaune à orangée.



Les courbes 1 à 7 de la figure 1 représentent les pouvoirs réflecteurs de couches d'épaisseur croissante. La courbe 1 qui est celle d'une couche très mince à peine visible, correspond sensiblement, en forme, au pouvoir réflecteur du support de pyrex. Les courbes 2, 3, 4, 5 correspondent à des

couches dont la transmission varie de 62 à 7 %. Le pouvoir réflecteur croît en fonction de l'épaisseur, le caractère de la courbe se modifie et se rapproche de la forme trouvée par Gleason et par Johnson. Par contre, pour l'échantillon 6, dont la transmission est inférieure à 0,5 %, la forme de la couche change de nouveau, le pouvoir réflecteur baisse beaucoup dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Nous avons répété les mesures, en changeant les conditions d'évaporation des couches, pour la plupart des épaisseurs citées et particulièrement pour les couches 6.

En augmentant encore l'épaisseur nous obtenons des couches d'aspect métallique, dont le pouvoir réflecteur (courbe 7) se raccorde du côté des grandes longueurs d'onde avec les résultats de Gleason, mais en étant moins bon du côté des courtes longueurs d'onde.

Nous observons donc, surtout pour les grandes longueurs d'onde, un maximum dans la variation du pouvoir réflecteur en fonction de l'épaisseur. Ceci peut être rattaché au phénomène d'interférence, étudié théoriquement et pratiquement dans le visible, en particulier par P. Cotton (9), (10), précisément sur les couches de silicium. La vérification de la concordance des résultats avec la théorie nécessiterait la connaissance exacte des épaisseurs en valeur relative, ainsi que des constantes optiques, au moins celles du support. Ces dernières ne sont pas encore connues dans l'ultraviolet lointain.

D'autre part, lorsqu'on évapore le silicium dans une gouttière de tantale à une température de quelques centaines de degrés supérieure au point de fusion du silicium, on obtient des couches plus rougeâtres et d'un pouvoir réflecteur très supérieur (courbes 8 et 9), du moins dans un domaine d'épaisseur assez restreint (transmission de l'ordre de 1 % dans le bleu). Or, dans ces conditions, nous constatons toujours une attaque très nette du ruban de tantale et un accroissement de la fragilité. Il y a donc probablement formation d'un alliage. Nous pensons que de petites quantités de tantale s'évaporent et changent la structure de la couche. Une étude des pouvoirs réflecteurs des alliages dans l'ultraviolet lointain présenterait certainement un intérêt.

(1) *Astrophys. J.*, 42, 1915, p. 205.
(2) *Proc. Phys. Soc.*, 53, 1941, p. 258.
(3) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 15, 1929, p. 551.
(4) J. Brochard, P. Giacomo, P. Jacquinot et S. Roisen, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 632.
(5) *J. opt. Soc. Amer.*, 44, 1954, p. 429.
(6) *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 394.
(7) Mme S. Robin, *Rev. Opt.*, 33, 1954.
(8) Mlle D. Fabre, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1956.
(9) *Ann. Phys.*, 2, 1947, p. 209.
(10) *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 375.

SPECTROLOGIE. — *Étude de la bande de l'ammoniac à 4 μ.*
Note de M. **Claude Haeusler**, transmise par M. Jean Cabannes.

Deux interprétations différentes de la nature de la bande de l'ammoniac à 4 μ ont été données. Certains auteurs estiment qu'il s'agit d'une bande de différence (1) $\nu_3 - \nu_2$ d'autres d'une bande d'addition (2) $\nu_2 + \nu_4$.

Nous nous sommes proposé de faire un choix entre ces deux interprétations.

Nous avons examiné cette bande d'absorption de l'ammoniac à la température de 250° C et à la température ambiante (environ 18° C). S'il s'agit d'une bande de différence, l'intensité de la bande augmentera avec la température par suite de l'excitation du niveau ν_2.

Nous avons utilisé un spectrographe infrarouge à réseau échelette (300 traits/mm). Le détecteur est une cellule au Te Pb refroidie à l'azote liquide. Le montage du spectrographe est un montage de Pfund. La cuve d'absorption a 1,5 m de longueur, les faces sont en Cl Na; elle est entourée d'une résistance chauffante qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 300° C.

La bande recouvre un intervalle spectral compris approximativement entre 2400 cm^{-1} et 2600 cm^{-1}. Deux raies sont particulièrement intenses (situées respectivement à 2440,8 cm^{-1} et 2473,3 cm^{-1}). Ces raies correspondent, d'après Barker, aux raies centrales de la bande de différence $\nu_3 - \nu_2$ (ou $\nu_2 + \nu_4$ d'après Sutherland).

Le spectre obtenu à chaud est particulièrement complexe, d'une part des raies nouvelles apparaissent entre 2400 et 2500 cm^{-1}, d'autre part l'intensité de la partie de la bande située entre 2500 et 2600 cm^{-1} croît considérablement. Manifestement, cette bande ne peut s'interpréter de la façon simple indiquée au début.

Les positions des vibrations fondamentales sont les suivantes :

$$\nu_1 = \begin{cases} 3\,335{,}9\ \text{cm}^{-1} \\ 3\,337{,}5\ \text{cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\nu_2 = \begin{cases} 931{,}58\ \text{cm}^{-1} \\ 968{,}08\ \text{cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\nu_3 = 3\,450\ \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_4 = 1\,627{,}5\ \text{cm}^{-1}$$

Le phénomène d' « inversion doubling », très intense pour l'ammoniac, cause le dédoublement des bandes ν_1 et ν_2.

Ce phénomène augmente avec le nombre quantique de vibration; pour l'harmonique $2\nu_2$ le dédoublement est environ dix fois supérieur au dédouble-

ment de la fondamentale ν_2.

$$\text{niveau } (02^+00) = 1597,4 \text{ cm}^{-1},$$
$$\text{niveau } (02^-00) = 1910 \text{ cm}^{-1}.$$

Entre 2 400 et 2 500 cm^{-1}, partie de la bande où l'intensité ne varie pas avec la température, se place la bande de combinaison $\nu_2 + \nu_4$ (raies centrales à 2 440,8 cm^{-1} et 2 473,3 cm^{-1}). Les raies qui apparaissent vers 2 400 cm^{-1} avec la température, correspondent vraisemblablement à la transition $(01^+00) \rightarrow (1^-000)$ correspondant à la bande de combinaison $\nu_1 - \nu_2$. La fréquence exacte calculée à partir des fréquences fondamentales ν_1 et ν_2 est : $\nu_1 - \nu_2 = 2\,405,9$ cm^{-1}.

Les autres raies nouvelles peuvent correspondre à la bande de combinaison

$$\nu_3 - \nu_2, \quad \left[\nu_3 - \nu_2 = \begin{cases} 2481,9 \text{ cm}^{-1} \\ 2518,4 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \right].$$

Le spectre observé avec les fréquences supérieures à 2500 cm^{-1}, dont l'intensité des raies croît avec la température, correspond vraisemblablement à la transition $(01^+00) \rightarrow (02^-01)$ (bande $\nu_4 + 2\nu_2 - \nu_2$) qui devrait s'observer vers 2605 cm^{-1} si l'on ne tient pas compte de l'anharmonicité.

En conclusion, la bande à 4 μ de l'ammoniac ne peut recevoir une interprétation simple, l'interprétation la plus vraisemblable étant la suivante :

$$\nu_2 + \nu_4, \quad \nu_1 - \nu_2, \quad \nu_3 - \nu_2, \quad \nu_4 + 2\nu_2 - \nu_2,$$

(1) Barker, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 657.
(2) Sutherland, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 836.

EFFET RAMAN. — *Étude à la température ordinaire d'une solution saturée de sulfate de zinc*. Note de M. **Robert Lafont**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'influence des couplages entre les oscillations internes des quatre ions SO_4^{--} de la maille cristalline de $SO_4Zn, 7H_2O$ se retrouve dans le cas des solutions saturées de ce sel à la température ordinaire. La structure de ces dernières doit donc être considérée comme identique, dans un domaine peu étendu, à celle de la maille du cristal.

J'ai étudié l'effet Raman d'une solution *saturée* de SO_4Zn à la température ordinaire ($\theta < 25°$) avec le montage transversal classique en lumière incidente naturelle et analyse de la lumière diffusée. Les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés à ceux donnés par un monocristal de $SO_4Zn, 7H_2O$ (1).

1° Dans les deux cas, l'oscillation totalement symétrique de l'ion tétraédrique SO_4^{--} reste simple. Elle donne lieu dans la solution à une raie unique très forte, presque totalement polarisée, de fréquence $\Delta\nu_1 = 979$ cm^{-1}, légèrement inférieure à celle de la raie totalement symétrique et entièrement polarisée A_1 983,5 cm^{-1} du cristal.

2° Les oscillations dégénérées de l'ion libre, de fréquence $\nu_2 = 451$ cm^{-1} (doublement dégénérée), $\nu_3 = 615$ cm^{-1} et $\nu_4 = 1105$ cm^{-1} (triplement dégénérées), donnent lieu, dans la solution, à des ensembles de fréquences E_2, E_3, E_4, larges et complexes, qui sont dépolarisées ainsi qu'il fallait s'y attendre; dans le cristal, on le sait, toutes les *raies* correspondantes sont totalement polarisées, par suite de la symétrie du réseau et des conditions d'observation.

L'existence de ces ensembles met en évidence la cessation de la dégénérescence des vibrations de l'ion SO_4^{--} dans la solution saturée, par suite de l'abaissement de sa symétrie sous l'action des ions voisins ([2]). Cependant, la largeur et la complexité de ces trois ensembles sont telles qu'il est impossible de les considérer comme résultant *uniquement* de la superposition des deux ou trois raies simples provenant de cette cessation de la dégénérescence.

3. L'ensemble E_2, en particulier, est constitué par des *raies* très nettement identifiées dans les cinq spectres obtenus. Les fréquences de ces raies (tableau I) sont pratiquement identiques à celles des raies observées dans le spectre du cristal, et qui proviennent du *couplage* des oscillations des quatre ions SO_4^{--} de la maille cristalline.

TABLEAU I.

(*Ensemble* E_2; $\nu_2 = 451$ cm^{-1}).

Solution saturée	$\Delta\nu$ cm^{-1}...	432	442	449		459			470		475
	Intensités...	f	F	F		F			f		ff
Cristal	Types.....	(B_1)	B_1	B_3	A_1	B_2	A_1	B_3	B_3	A_1	(B_2)
	$\Delta\nu$ cm^{-1}...	?	441	446	446	460	461	463	469	470	?
	Intensités...	(f)	2	1	1	2	f	f	f	f	(f)

Seules deux fréquences de la solution, 432 et 475 cm^{-1}, n'ont pas leurs correspondantes dans le spectre cristallin. Rappelons toutefois que la théorie (1) prévoyait dans le spectre du cristal deux raies faibles de type B_1 et B_2 en plus de celles observées. Ces deux raies auraient dû apparaître dans les mêmes spectres respectivement que les raies fortes du cristal B_1 446 et B_2 461 cm^{-1} : elles ont donc pu être masquées par ces dernières.

4. Les ensembles E_3 et E_4 de la solution ne sont pas résolubles en raies; remarquons toutefois (tableau II) que :

a. ces deux ensembles occupent respectivement dans l'échelle des fréquences la place couverte par la totalité des raies du spectre cristallin, groupées autour de chacune des fréquences fondamentales (tableau II, lignes 3 et 4).

b. la superposition de la totalité des spectres cristallins, compte tenu des fréquences et des intensités, permet de retrouver l'allure des bandes correspondant aux ensembles donnés par la solution : en particulier, les zones de grande intensité des ensembles de la solution coïncident avec l'accumulation des raies fortes et moyennes du spectre cristallin (tableau II, lignes 5 et 6). Ces derniers résultats s'expliquent fort bien si l'on admet que l'influence des

couplages, mise nettement en évidence pour l'ensemble E_2, se retrouve pour les ensembles E_3 et E_4.

TABLEAU II.

Ensembles E_3, E_4.

Ion libre SO_4^{--}	ν_3 615 cm⁻¹.	ν_4 1105 cm⁻¹.
Ensembles	E_3.	E_4.
Solution : Largeur des ensembles	de 590 à 630	de 1060 à 1150
Cristal : Raies encadrant les ensembles.	609, ..., 638	1057, ..., 1163
Solution : Largeur de la zone de grande intensité	de 610 à 620	de 1060 à 1130
Cristal : Raies fortes et moyennes	609; 612; 616	1057; 1060; 1098; 1114; 1129

Les spectres des vibrations internes des ions SO_4^{--} de la solution saturée sont donc assimilables aux spectres de poudre du cristal en équilibre avec cette solution. L'idée d'une répartition statistiquement régulière et homogène des ions d'un électrolyte dissous ([3]), ([4]), ([5]) est donc confirmée et précisée; mes expériences montrent que la structure d'une solution saturée d'un sel reproduit, tout au moins dans des volumes élémentaires, le motif cristallin du cristal hydraté prenant naissance dans cette solution, puisque l'influence du couplage se retrouve identique dans le cristal et sa solution-mère.

([1]) R. LAFONT, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 678 : les notations de la présente Note sont celle de ce mémoire.

([2]) Ce résultat avait déjà été signalé par Rousset, Lochet, Magne dans le cas des solutions concentrées de SO_4Cu : *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 270.

([3]) PRINS, *J. Chem. Phys.*, **3**, 1935, p. 72.

([4]) J.-P. MATHIEU et M. LOUNSBURY, *J. Chim. Phys.*, **46**, 1949, p. 545.

([5]) J.-P. MATHIEU et M. LOUNSBURY, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1315.

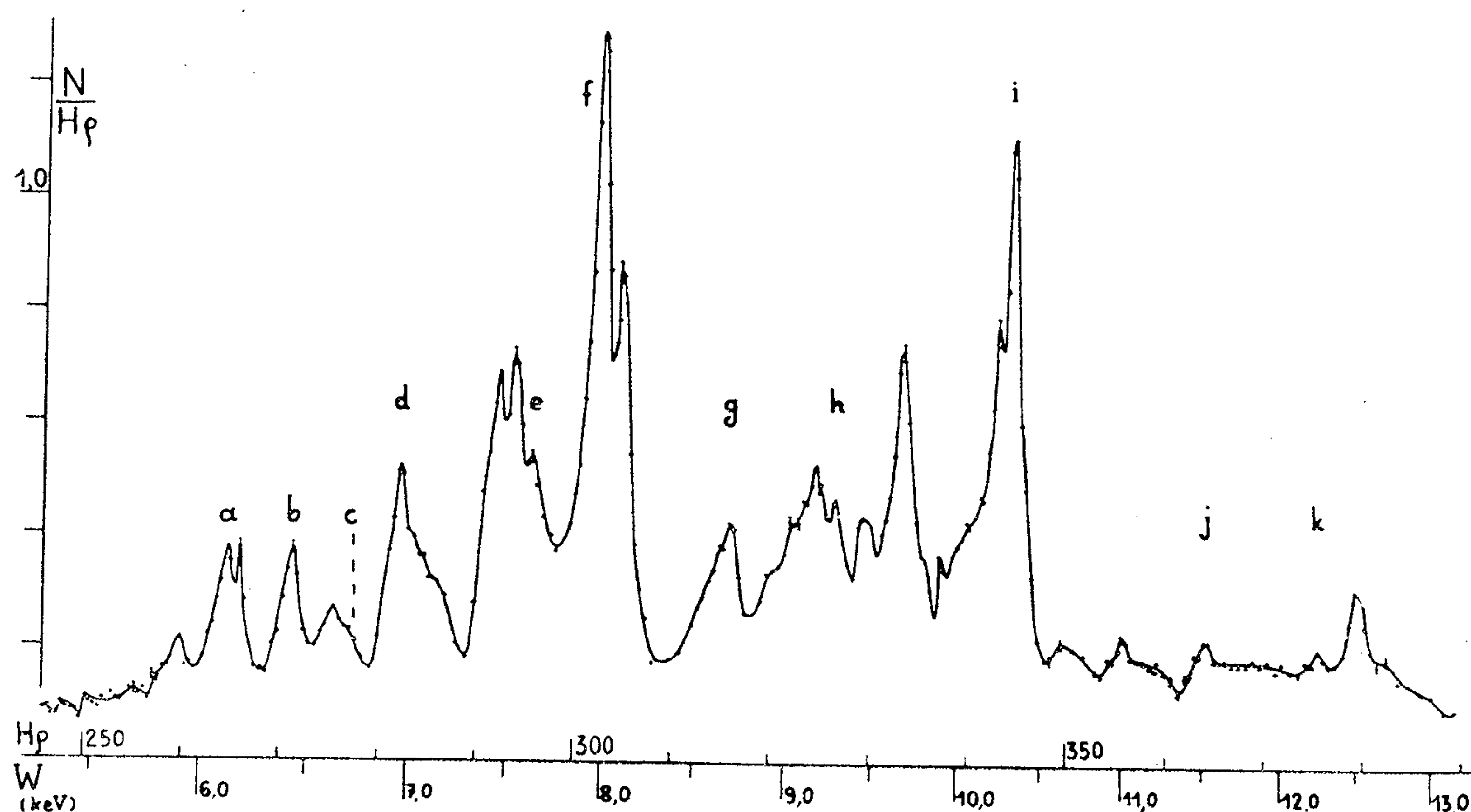
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Électrons Auger-L accompagnant la désintégration des éléments du dépôt actif du thorium.* Note (*) de MM. **ANDRÉ MOUSSA** et **JEAN-BAPTISTE BELLICARD**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Étude au spectrographe à double focalisation du spectre d'électrons Auger-L émis par le dépôt actif du thorium. Préparation de sources radioactives uniformes sur support de formvar de 10 $\mu g/cm^2$. Détermination du nombre d'électrons Auger-L émis par désintégration. Détermination des énergies et identification d'une vingtaine de raies provenant des vacances L dans les sous-couches L_{II} et L_{III} du Bi et L_{III} du Tl.

La désintégration du ThB et de ses dérivés crée de nombreuses vacances dans les couches L des atomes formés. Elles proviennent surtout de l'émission de la raie A liée à un état excité du ThC″(^{208}Tl) et des raies F, D et H liées à un état excité du ThC(^{212}Bi). Il en résulte un spectre Auger-L complexe où les groupes de raies Auger du Bi et du Tl se trouvent superposés.

Le dépôt actif du thorium employé pour cette étude était recueilli sur un fil de platine par la méthode habituelle; puis les différentes sources étaient préparées par évaporation sous vide du dépôt actif sur des films de formvar aluminé dont la densité superficielle était de 10 $\mu g/cm^2$ environ. Le fil de platine activé était déposé dans une gouttière de molybdène en U qui formait l'élément chauffant et qui permettait la canalisation du dépôt actif vers le film de formvar. Celui-ci déposé sur une lame de verre était décollé ensuite à la surface de l'eau puis recueilli sur un cadre en mica servant de porte source. Ce dispositif permettait d'amener le formvar à moins d'un millimètre de l'évaporateur tout en assurant sa protection thermique; 50 à 60 % du dépôt actif pouvait être ainsi recueilli sur la source. Le compteur du spectrographe (1) était obturé par des fenêtres de formvar aluminé de 30 $\mu g/cm^2$ déposées sur une grille de Nylon transparente à 75 %. Aucune correction d'absorption n'était nécessaire.

A. *Relevé du spectre d'électrons Auger-L.* — La période du ThB (10,6 h) exigeait pour cette étude l'emploi de plusieurs sources, elles avaient une largeur de 1,6 mm qui correspondait à un pouvoir séparateur de $2,5 \cdot 10^{-3}$. L'étalonnage du spectrographe par les raies A et F du thorium B nous a permis de déterminer l'énergie et l'intensité de la raie *f* du spectre Auger-L ($\rho H = 303,36$ g.cm). Pour les autres raies, les mesures faites avec les diverses sources ont été normalisées en intensité et en énergie par rapport au sommet de la raie *f*, relevée pour chaque source. Le graphique représente le spectre Auger-L relevé.



B. *Détermination expérimentale du nombre d'électrons Auger-L par désintégration.* — Le nombre d'électrons Auger-L par désintégration a été déterminé en comparant les surfaces de la raie F et du groupe Auger-L données par la source d'étalonnage. Sachant qu'il existe 0,284 électrons F par désintégration,

on peut en déduire qu'il y a 0,32 électrons Auger-L par désintégration. Pour établir la comparaison, nous avons effectué un calcul théorique de ce nombre; il a nécessité d'abord celui du nombre de vacances L par désintégration. Ce calcul a été fait par D. K. Butt ([2]). Nous en avons déduit, en adoptant les rendements de fluorescence L donnés par B. Kinsey ([3]), un nombre d'électrons Auger-L par désintégration, égal à 0,34.

C. *Identification et énergies des raies principales du groupe Auger-L.* — Les raies les plus intenses ont été identifiées d'après les vacances L les plus nombreuses; elles sont localisées dans les sous-couches L_{II} et L_{III} du bismuth et dans la sous-couche L_{III} du thallium. Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les attributions que nous proposons provisoirement, établies à partir de ces considérations.

	ρH (g.cm).	Énergie (keV).	Identification.	Énergie calculée (keV).
a............	264,95	6,150	Tl-$L_{III}M_{II}M_{III}$	6,160
b............	271,3	6,435	Bi-$L_{III}M_{II}M_{III}$	6,421
	275,3	6,615	Tl-$L_{III}M_{III}M_{III}$	6,627
c............	277,4	* 6,735	Tl-$L_{III}M_{II}M_{V}$	6,744
d............	282,3	* 6,980	Bi-$L_{III}M_{II}M_{V}$	6,989
	294,0	* 7,540	Bi-$L_{III}M_{III}M_{V}$	7,535
e............	295,6	7,640	Tl-$L_{III}M_{IV}M_{V}$	7,670
f............	303,36	* 8,040	Bi-$L_{III}M_{IV}M_{V}$	8,042
	305,4	8,145	Bi-$L_{III}M_{V}M_{V}$	8,147
	315,3	8,670	Tl-$L_{II}M_{III}M_{III}$	8,670
g............	316,4	8,720	Bi-$L_{II}M_{II}M_{III}$	8,713
	320,5	8,960	Bi-$L_{II}M_{I}M_{V}$	8,962
	325,2	9,200	Bi-$L_{II}M_{II}M_{IV}$	9,190
h............	327,0	9,305	Bi-$L_{II}M_{II}M_{V}$	9,300
	333,8	9,735	Bi-$L_{II}M_{III}M_{IV}$	9,733
	342,9	10,260	Bi-$L_{II}M_{IV}M_{IV}$	10,220
i............	344,45	* 10,340	Bi-$L_{II}M_{IV}M_{V}$	10,334
j............	364,0	11,515	Tl-$L_{II}M_{IV}N_{III}$	11,570
k............	375,3	* 12,260	Bi-$L_{II}M_{IV}N_{III}$	12,300
	379,3	* 12,500	Bi-$L_{II}M_{IV}N_{IV}$	12,530

On note des correspondances fréquentes entre les raies $L_{III}M_XM_Y$ du Tl et du Bi : paires (*a*, *b*), (*c*, *d*), (*e*, *f*) et (*j*, *k*); de même entre les sous-couches M des raies originaires des sous-couches L_{II} et L_{III} du Bi; ce qui justifie la classification de plusieurs raies : paires (*f*, *i*), (*b*, *g*) et (*d*, *h*).

Les raies marquées d'une astérisque (*) ont été signalées dans un travail de Butt ([2]), mais leur attribution, sauf pour *c* et *d* au groupe LMX nous a paru erronée. On sait en effet que le groupe Auger-K se compose toujours d'un groupe KLL intense suivi d'un groupe KLX nettement plus faible [*cf.* par exemple ([4])]. On peut supposer de même que le groupe LMM est plus intense

que le groupe LMX. La complexité du spectre rend d'ailleurs peu sûre l'identification des raies. On notera cependant la quasi-absence du groupe Auger-L_I, ce qui montre l'importance de la transition Coster-Kronig.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) A. MOUSSA et J. B. BELLICARD, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 85 A.

(2) *Proc. Phys. Soc.*, A. 63, 1950, p. 986.

(3) *Can. J. Phys.*, 26, 1948, p. 404.

(4) J. B. BELLICARD et A. MOUSSA, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1202.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la diffusion de l'argent dans le réseau cristallin du sulfure de cadmium luminescent.* Note de Mme **MARGUERITE BANCIE-GRILLOT**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les microdosages radiochimiques montrent que la quantité d'argent effectivement incluse dans le réseau cristallin d'échantillons de SCd(Ag), n'est que légèrement inférieure à celle mise en œuvre, quelle que soit la température de calcination. L'action de celle-ci sur les propriétés luminescentes de ces SCd(Ag) doit être recherchée dans l'association de l'effet des atomes d'argent avec celui d'autres défauts de réseau.

Les propriétés luminescentes du sulfure de cadmium activé à l'argent dépendent fortement de la température à laquelle il a été calciné. D'une part, l'élévation de cette température au-dessus de 600° détermine une rapide diminution du rendement de luminescence (1). D'autre part, deux sortes de centres luminogènes sont susceptibles de se former par diffusion de l'argent dans le réseau cristallin de ce luminophore, les uns, à émission de plus courte longueur d'onde, prédominant dans les produits calcinés à température relativement basse, tandis que les autres, à émission presque uniquement infrarouge se manifestent surtout pour une température de calcination élevée (2). La détermination radiochimique de la concentration de l'impureté luminogène argent effectivement incluse dans le réseau, qui fait l'objet de cette Note, a été entreprise pour tenter de préciser les causes de cette double influence.

L'argent n'est pas un élément pour lequel la méthode radiochimique de microdosage est particulièrement avantageuse. Deux des trois radio-isotopes qu'il donne par irradiation aux neutrons thermiques ont en effet une période très courte (^{107}Ag : 44,3 s et ^{108}Ag : 2,33 mn), tandis que celle du troisième est au contraire assez longue (^{110}Ag : 270 jours). Seul, ce dernier est utilisable pour l'analyse mais, après par exemple une semaine d'irradiation dans un flux de 10^{11} n/cm^2.s, l'activité spécifique qu'il confère à l'argent n'est encore que de 370 μC. Si l'on admet qu'une limite commode de sa détection correspond à 20 % du mouvement propre du compteur Geiger-Müller, elle est dans le cas présent de l'ordre de 0,04 μg de Ag

marqué. Bien que cette limite soit loin d'être aussi poussée que celle constatée par exemple dans le cas du cuivre ([3]), le microdosage radiochimique n'en est pas moins une méthode bien plus sensible que ne l'est la microanalyse classique.

Dans une première série d'expériences, du nitrate d'argent servant de témoin, ainsi que des échantillons de SCd(Ag), calcinés à diverses températures, dont la répartition énergétique spectrale avait été mesurée ([1]) ont été soumis pendant une semaine au même flux de neutrons thermiques de la pile de Saclay. Plusieurs mois plus tard, le radioargent 110 a été séparé du cadmium radioactif restant par entraînement par de l'argent inactif, puis précipité à l'état de chlorure dont l'activité permettait la détermination de la teneur en argent de l'échantillon.

Pour contrôler les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne l'efficacité de la séparation du radioargent 110 et du radiocadmium 114 susceptible d'être adsorbé, une nouvelle série de luminophores SCd(Ag) a été préparée en calcinant, pendant une demi-heure, en atmosphère d'azote pur, à diverses températures, du sulfure de cadmium pur additionné de nitrate d'argent marqué par la présence de radioargent 110. Après traitement au cyanure de potassium pour éliminer le sulfure d'argent qui aurait pu subsister à la surface des microcristaux, l'argent était dosé comme dans la première série d'expériences, mais une seule précipitation était alors nécessaire.

Ces deux séries d'expériences ont donné des résultats concordants.

Ainsi, pour une proportion de 5.10^{-5} d'argent mis en œuvre, la quantité de ce luminogène effectivement incluse dans le réseau cristallin du sulfure de cadmium a été trouvée égale à :

Température de calcination...	600°	700°	800°	900°	1 000°
Teneur en Ag (en 10^{-5}).....	$4,1 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,6$	$3,8 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,4$

chacun de ces résultats représentant la moyenne de quatre mesures.

Il résulte de ces analyses que, contrairement à ce qui paraissait l'hypothèse la plus simple, les importantes variations du rendement et de la nature même de l'émission luminescente du sulfure de cadmium activé à l'argent, en fonction de la température de sa calcination ne doivent pas être attribuées à de notables variations de concentration de l'impureté luminogène. Le fait que ce phénomène ait été retrouvé sur plusieurs échantillons de sulfure de cadmium d'origines diverses préparés par précipitation, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le thiosulfate de sodium, semble indiquer qu'il est également peu probable qu'il soit attribuable à l'introduction d'une autre impureté étrangère poison.

Ce résultat montre de plus que, pour des produits de préparation soignée, l'absence de luminescence n'est pas un test suffisant de pureté, même vis-à-vis des impuretés luminogènes; pour en juger, le recours à la microanalyse chimique s'avère donc indispensable.

L'explication de l'influence de la température de calcination sur les

propriétés luminescentes du sulfure de cadmium activé à l'argent ne peut, dans ces conditions, être recherchée que dans l'association de l'effet des atomes d'argent inclus dans le réseau avec celui d'autres défauts de réseau. On pourrait avancer l'hypothèse suivante. Entre 500 et 600°, l'accroissement du rendement de luminescence serait dû à une amélioration progressive de la structure cristalline (4). A 600°, les centres luminogènes prédominants admettent une émission florescente dont la partie visible, d'un beau rouge, est intense (maximum d'émission à 0,73 μ); ils seraient constitués par un atome d'argent substitutionnel entouré de quatre atomes de soufre. Au-delà de 600°, un commencement de dissociation du sulfure ferait apparaître des lacunes soufre, dont le nombre irait croissant avec la température. Celles de ces lacunes situées au hasard dans le réseau introduiraient alors dans la zone interdite des niveaux énergétiques discrets extincteurs (recombinaison électron-trou sans émission). Par contre, la proximité d'un atome d'argent, soit avec une de ces lacunes, soit avec un atome d'oxygène, conduirait à la formation de centres luminogènes à émission fluorescente presque uniquement infrarouge (maximum d'émission à 0,78 μ), qui prédominent par calcination à haute température. Nous poursuivons nos études pour tenter de préciser cette question.

(1) E. Grillot, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1159 et 1280; *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 115-122.

(2) M. Bancie-Grillot et E. Grillot, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) E. Grillot et M. Bancie-Grillot, *Conference on Luminescence*, Cambridge, 1954, *British J. of appl. Phys.*, 6, sup. 4, 1955, p. S. 95; E. Grillot, *Congrès des Sociétés savantes*, Lille, 1955, p. 71-87.

(4) Confirmé par les spectres de diffraction X.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode générale de titration électrochimique à l'aide de deux microélectrodes isométalliques et polarisées. I. Principe de la méthode.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Walter Walisch**, transmise par M. Paul Pascal.

On montre que la classification actuelle des méthodes d'électrotitration n'est pas entièrement satisfaisante. Après avoir esquissé un nouveau classement, la méthode à électrode polarisée est décrite. Bien que plus simple, elle présente tous les avantages de l'ampérométrie classique.

Différents travaux récents (1), (2), (3), ont permis de ramener toutes les méthodes électrochimiques de titration avec phénomènes aux électrodes dans le cadre de deux grands groupes, celui de la potentiométrie et celui de l'ampérométrie (4), (5). Le classement actuel le plus retenu peut être schématiquement explicité comme suit (5) :

α. *Potentiométrie :*

a. Courant nul (potentiométrie classique).	1° Électrode non attaquable et électrode de référence 2° Deux électrodes métalliques différentes
b. Courant (constant ?).	1° Une électrode indicatrice polarisée 2° (Deux électrodes identiques polarisées ?)

β. *Ampérométrie :*

a. Une électrode indicatrice.	1° Polarographie 2° Électrode *mobile* de platine	Voltammétrie
b. *Deux électrodes isométalliques indicatrices*.		

Remarquons rapidement que le domaine d'applications de l'ampérométrie est théoriquement plus large que celui de la potentiométrie classique qui suppose au moins un système réversible aux électrodes durant les titrations. L'ampérométrie est en outre plus rapide, plus sensible et plus précise.

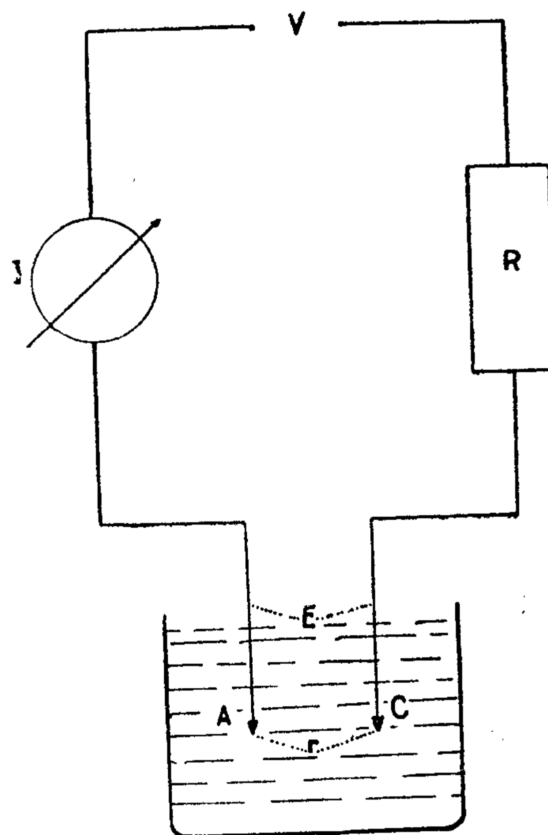


Fig. 1.

Par l'intermédiaire d'une résistance R = 0,3 MΩ on applique aux électrodes de platine A et C une tension V = 3V. En fonction de l'introduction de x ml de la solution titrante on mesure la tension E, l'intensité I et les potentiels E_A et E_C par rapport à une électrode saturée de calomel.

A. Pour le schéma de titration (*fig.* 1) valable pour toutes ces méthodes on peut écrire :

$$I(R+r) - V + E_A - E_C = 0 \qquad \text{(avec } E_A \text{ et } E_C = \text{potentiels des électrodes).}$$

Cette équation montre qu'on peut aussi bien mesurer $E_A - E_C = E$ *que* I *pour suivre une titration* (*voir* B). Dans la pratique la potentiométrie correspond au cas où $(R+r)$ est élevée et l'ampérométrie a de faibles valeurs de $(R+r)$.

Cette terminologie met trop l'accent, à notre avis, sur les méthodes pratiques

de mesures utilisées pour des cas limites. Nous exposerons par ailleurs une classification dont nous en donnons ci-dessous les lignes directrices.

I. — Conditions opératoires.	II. — Désignation.	III. — Mesures.
α'. Titration sans électrolyse	Potentiométrie	Mesures de tension
β'. *Titration avec électrolyse :* *a.* $V = 0$ *b.* $V \neq 0$	*Ampérométrie*	1° *Mesures d'intensité* 2° *Mesures de tension*

La méthode présentée ici a été découverte et perfectionnée de 1952 à 1955. Avant toute décision d'ensemble sur la terminologie encore confuse, nous la décrivons provisoirement comme une « *méthode à électrodes polarisées* » *: deux microélectrodes* A *et* C *isométalliques* (*le platine est excellent*) *sont immobiles dans*

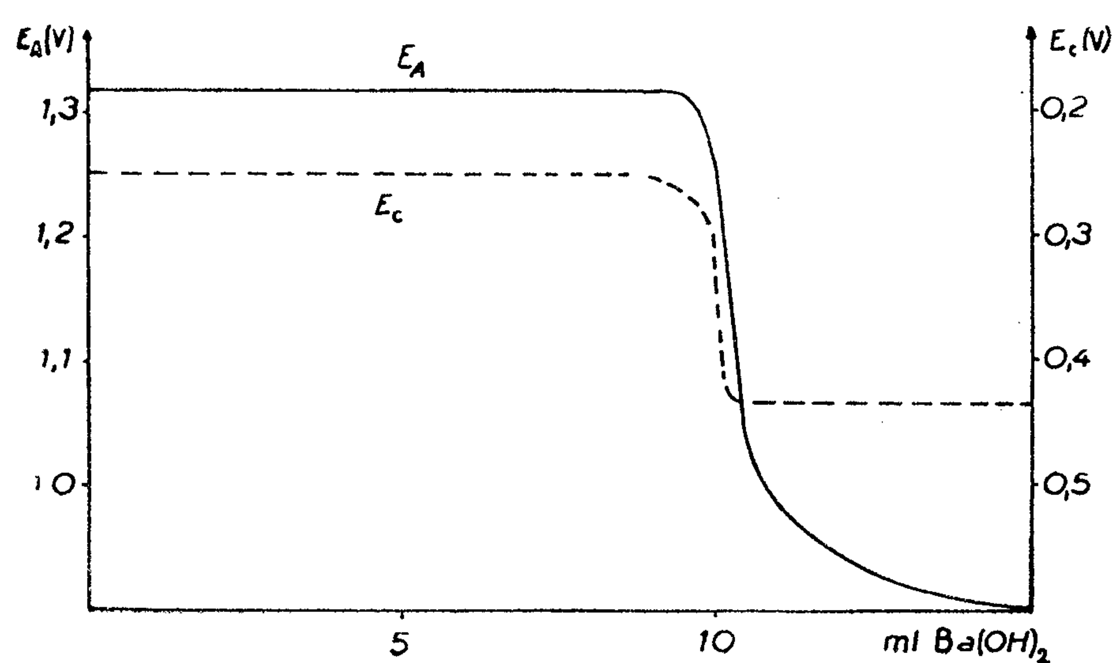


Fig. 2.

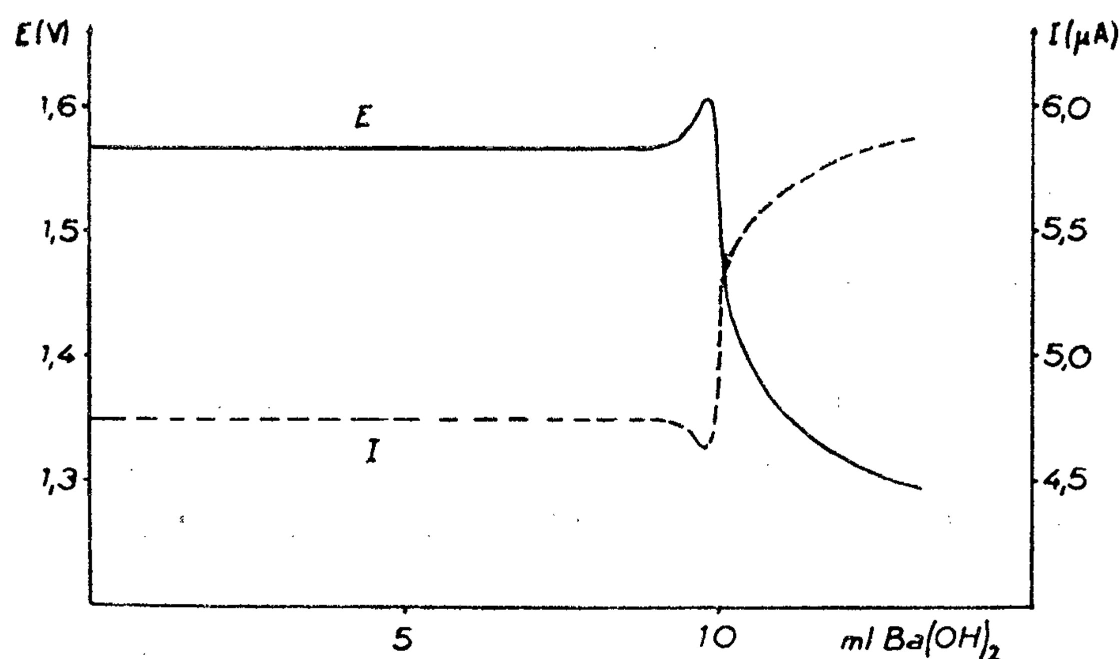


Fig. 3.

le milieu d'électrotitration. La tension appliquée E *est de l'ordre de* 3 V, *la valeur de* R + *r est élevée mais intermédiaire entre celles de l'ampérométrie et de la potentiométrie classiques. Le courant d'électrolyse* I *est très faible.* On peut suivre faci-

lement les variations de E_A, E_C, E et I. Cette méthode retient certaines caractéristiques, et emploie des tensions beaucoup plus faibles (quelques millivolts) et en conserve tous les avantages; elle est aussi classée dans l'ampérométrie dans notre esquisse de classifications. Pour des raisons pratiques, les appareils de titration que nous avons réalisés, sont basés sur la mesure continue de la différence de potentiel entre les électrodes. On montre ci-dessous les variations concomitantes des grandeurs électriques (B) et l'on met en évidence le caractère très général de la méthode (C).

B. *Variation des grandeurs électriques au cours d'une titration. Exemple :* Neutralisation de 100 ml HCl 0,001 N par $Ba(OH)_2$ 0,01 N.

Les figures 2 et 3 mettent en évidence un changement brusque pour E_A, E_C, E et I près du point d'équivalence chimique. Du point de vue technique la mesure de E est la plus commode et sera retenue pour la généralisation de la méthode dans différents groupes de titration.

On montrera que l'étude de la variation de E pour les principaux groupes de titration permet de retrouver le même type de courbe (*fig.* 3), mais avec des grandeurs très différentes des valeurs absolues de E et de ΔE, ΔE étant la variation de E au cours d'un dosage.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) C. N. Reilly, W. D. Cooke et N. H. Furman, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 1223.

(2) R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 5, 1951, p. 200; 7, 1952, p. 172, 360, 408.

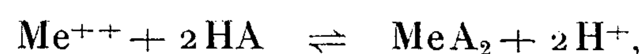
(3) R. Gauguin et G. Charlot, *Anal. Chim. Acta*, 8, 1953, p. 65.

(4) G. Duykaerts, *Anal. Chim. Acta*, 5, 1951, p. 233; 8, 1953, p. 57.

(5) M. Kolthoff, *Anal. Chem.*, 6, 1954, p. 1685.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination des constantes de stabilité des picolates de métaux bivalents.* Note (*) de Mlle **Germaine Thomas** et M. **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons déterminé les constantes de stabilité de certains chélates métalliques de l'acide picolique par potentiométrie, d'après la méthode de Bjerrum (1) adaptée par Calvin et Wilson (2). Cette méthode comporte l'étude de la formation du chélate par mesure de la quantité d'ions H^+ formés au cours de la réaction

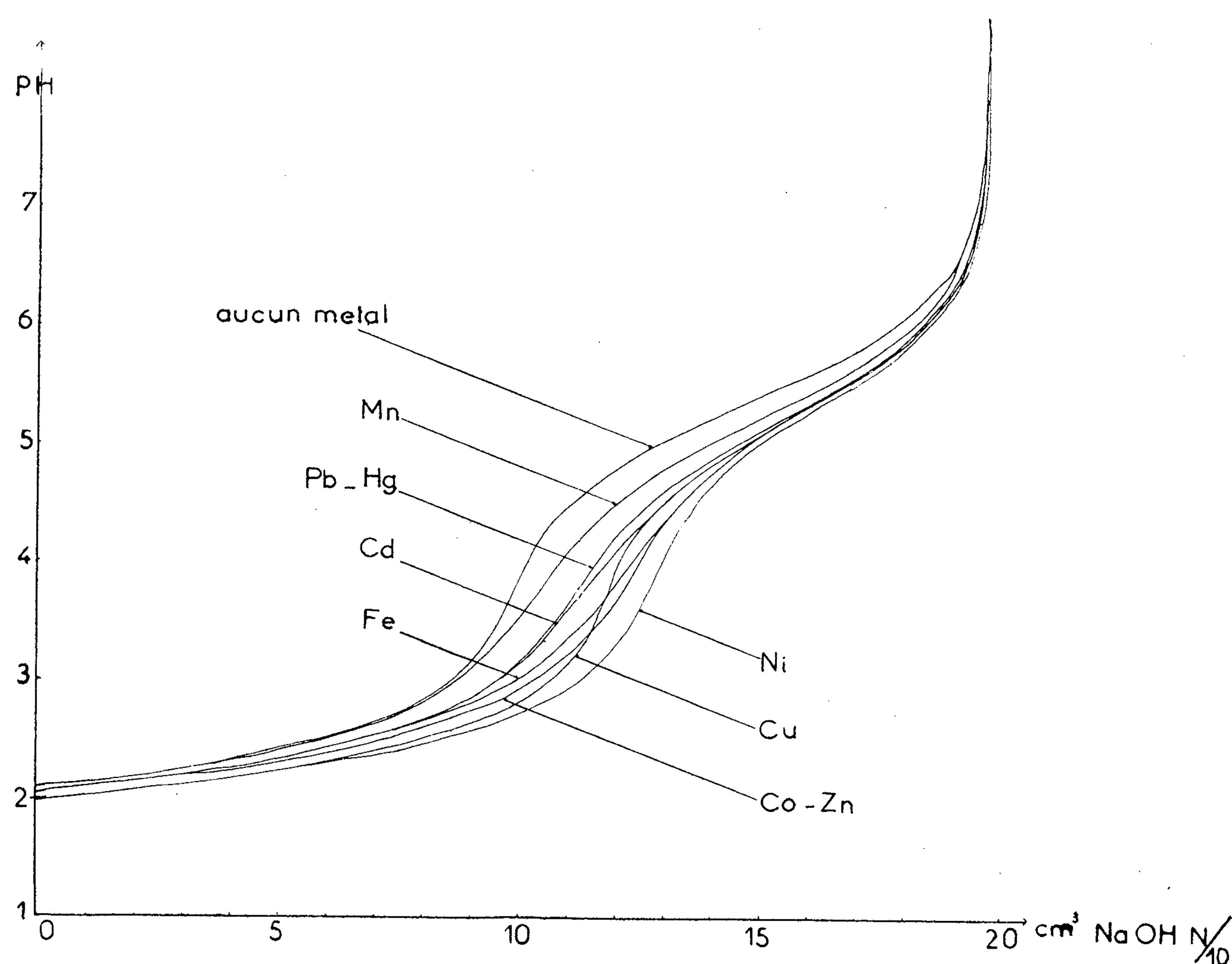


$$Me^{++} + 2HA \rightleftharpoons MeA_2 + 2H^+,$$

dans une solution contenant des quantités connues d'ion métallique, d'acide picolique et d'acide libre.

Les courbes reproduites sur la figure 1 correspondent à la titration par une solution de soude N/10, de solutions (100 ml) de concentration 10^{-3} M en ion métallique, 10^{-2} M en acide picolique, avec une acidité initiale 10^{-2} M en acide

nitrique. Plusieurs titrations ont été effectuées pour chaque cation, avec des concentrations initiales différentes en acide libre. Dans chaque cas, nous avons



calculé le nombre moyen de formation $\bar{n}$; la valeur de la constante de stabilité moyenne k_m a été déduite de la courbe de formation $\bar{n} = f(pA)$,

$$\log k_m = p(\mathrm{A}) \quad \text{pour} \quad \bar{n} = 1 \quad \text{et} \quad \log \mathrm{K} = 2 \log k_m; \quad \mathrm{K} = \frac{[\mathrm{MeA}_2]}{[\mathrm{Me}^{++}][\mathrm{A}^-]^2}.$$

Nous avons calculé, d'après la pente au point milieu des courbes de formation, la valeur du facteur de dispersion x. Ce facteur, petit, est toujours inférieur à 2. Dans les cas où $x > 1$ nous avons pu calculer, selon Bjerrum, la constante de formation k_1 selon les deux méthodes, d'après la valeur de x et d'après la valeur de pA pour $\bar{n} = 1$. Les deux méthodes donnent, comme prévu, des résultats concordants. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Zn.	Co.	Fe.	Cd.	Pb.	Hg.	Mn.
$\log k_m$	4,63	4,60	4,23	4,10	4,07	4,02	3,15
$\log$K	9,26	9,20	8,46	8,20	8,14	8,04	6,30
x	0,30	0,05	0,25	1,5	1,94	1,56	1,5
$\log k_1$ (d'après x)	4,42	3,60	3,93	4,58	4,66	4,51	3,63
$\log k_1$ (d'après $\bar{n}$)	–	–	–	4,62	4,65	4,55	3,59
$\log k_2$	4,84	5,60	4,53	3,6	3,48	3,49	2,71

L'ordre de classement des picolates, dans le sens décroissant des stabilités, est le même que celui établi par Charles et Freiser [3] pour les chélates de l'o.aminophénol qui possède le même groupement chélatant que l'acide picolique : (Ni, Cu) Zn, Co, Pb.

Nous ne pouvons pas, avec cette méthode, donner de chiffre pour les picolates de cuivre et de nickel, dont les constantes de stabilité, voisines, sont les plus élevées parmi celles que nous avons déterminées : aux concentrations de réactifs utilisées, la quantité d'ions hydrogène libérés par la formation de ces chélates en milieu très acide, devient trop faible en comparaison de la quantité totale d'hydrogène; de plus, la constante de dissociation de l'acide picolique, relativement élevée, ne permet pas d'obtenir un domaine où des valeurs de pA suffisamment petites correspondraient à des nombres de formation également faibles.

Notons que pour le picolate de nickel, les résultats des courbes de titration et de formation nous conduiraient à admettre la fixation de 3 mol d'acide picolique par atome de nickel, par formation du complexe NiA_3^-.

Rappelons les valeurs que nous avions obtenues pour certains picolates métalliques par la méthode polarographique [4].

	Cu.	Cd.	Pb.
log K	15,5	8,7	7,4

Nous avons, d'autre part, déterminé par une méthode spectrophotométrique les constantes de stabilité des picolates ferreux et cuivrique et nous avons obtenu : $\log K = 8{,}6$ pour le premier et 15,2 pour le deuxième.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2003.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1385-1387.

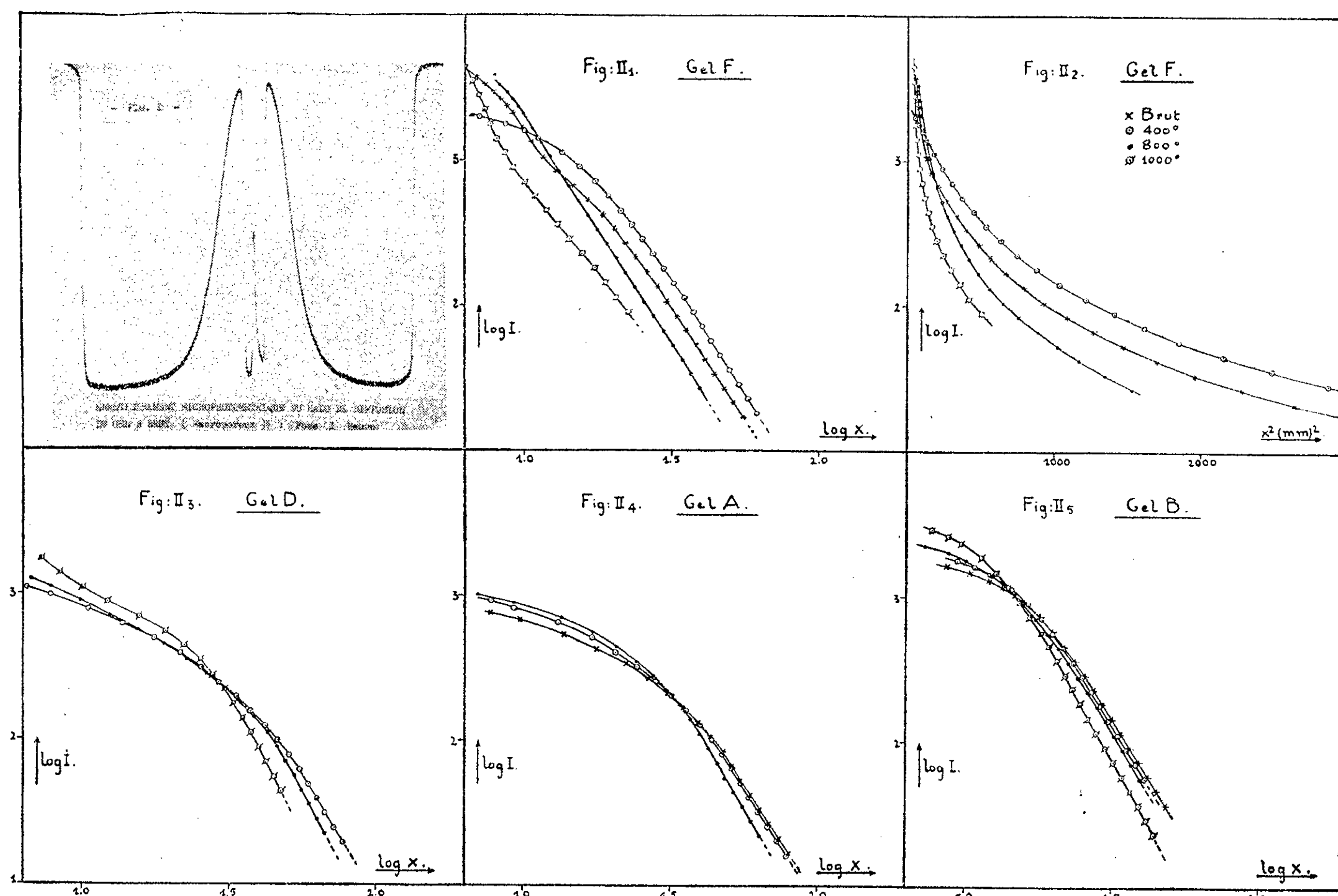
(4) G. Thomas et R. Paris, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 320.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffusion des rayons X aux petits angles de la structure micellaire de quelques gels de silice et de son évolution par pyrolyse.* Note de MM. **Jack Bastick** et **René Faivre**, transmise par M. Charles Mauguin.

La surface micellaire de chaque gel, calculée à partir des données de rayons X en utilisant la théorie de Guinier, est du même ordre de grandeur et varie dans le même sens que celle que l'un d'entre nous (J. Bastick) a déterminée par adsorption d'azote.

« La technique expérimentale utilisée est très voisine de celle de A. Guinier [1] : monochromateur à quartz courbe isolant le rayonnement K_α du cuivre (35 kV, 5 mA); distance échantillon-film : 60 mm; lame de cuivre absorbant le faisceau

direct de 0,75 mm de largeur donnant un angle aveugle de 22′ (dimensions maxima des micelles observables : 200 Å environ). Tout le montage est placé dans une cuve à vide sec. Des poses échelonnées entre 1/2 h et 8 h sont effectuées sur le même échantillon ; le halo de diffusion est enregistré au microphotomètre (*fig.* 1) avec un grandissement de 16 environ ; sur chaque courbe photométrique on ne retient que la région où la densité photographique est comprise entre 0,1 et 0,8. »



Les figures II-1 à II-5 condensent les résultats obtenus sur un gel en poudre impalpable F (densité apparente $d = 0,10$), deux gels microporeux d'aspect vitreux A ($d = 0,68$) et D ($d = 0,72$) et un gel macroporeux opaque B ($d = 0,46$). Ces gels ont été pris dans quatre états de déshydratation différents. Dans le cas du gel F, nous comparons les deux modes de représentation $\log I = F(\log \varepsilon)$ et $\log I = G(\varepsilon^2)$, I étant l'intensité, ε l'angle de diffusion. Les intensités mesurées sur les différents clichés ont été normalisées en utilisant l'invariant de Porod (2), (3).

Les positions relatives des courbes obtenues pour un même gel pris dans des états de déshydratation de plus en plus avancée représentent parfaitement la croissance des micelles au fur et à mesure que la température de pyrolyse s'élève. Seules les courbes du gel F brut et du même gel chauffé à 400° n'obéissent pas à cette règle parce que le gel brut en équilibre avec l'atmosphère a adsorbé environ 10 % d'eau qui soude plusieurs micelles en une seule

particule. Les mesures d'adsorption d'azote (tableau) confirment cette interprétation.

Gels.		Aire (m²/g).		Dimensions linéaires (Å).		
				Rayons X		Adsorption
		Rayons X.	Adsorption.	R giration.	L (sphère) (*).	$\overline{D}$ (**).
F	Brut	210	187	50	130	–
	400°	388	249	27	70	40
	800°	214	152	49	127	41
	1000°	118	<1	89	~230	–
B	Brut	465	415	22,5	58	73
	400°	430	434	24	63	72
	800°	390	400	27	70	72
	1000°	328	194	32	83	66

(*) L, diamètre des particules supposées sphériques.

(**) $\overline{D}$, diamètre moyen des pores : $\overline{D} = 4V_p/A$, où V_p est le volume total des pores.

Nos courbes montrent en outre que le gel en poudre F est beaucoup plus sensible à l'action de la chaleur que les gels vitreux A et D et surtout que le gel opaque B, et que les gels A et D sont formés de micelles beaucoup plus fines que les gels B et F. Ces résultats sont en parfait accord avec les mesures d'adsorption.

Le tableau ci-contre montre qu'abstraction faite des gels chauffés à 1000°, le calcul des surfaces à partir des courbes de diffusion des rayons X [Guinier (1), H. Brusset (4), (5)] conduit à des résultats tout à fait comparables à ceux que l'on déduit des isothermes d'adsorption d'azote : même ordre de grandeur des valeurs absolues des surfaces, évolution identique lorsque la déshydratation progresse.

La comparaison des deux dernières colonnes du tableau nous conduit à penser que, même dans le cas d'un gel compact (gel B), ce seraient les micelles et non les pores qui seraient responsables de la diffusion des rayons X. Nous avons effectué des expériences d'adsorption d'iode analogues à celles d'Imelik B. et Carteret Y. (6). Leur interprétation est trop complexe pour que nous la présentions ici.

(1) *Ann. Phys.*, 12, 1939, p. 161.

(2) L. Kahovec, G. Porod et H. Ruck, *Kolloid Z.*, 133, n° 1, 1953, p. 16.

(3) G. Porod, *Kolloid Z.*, 124, 1951, p. 83 et 125, 1952, p. 51.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 319.

(5) H. Brusset, B. Le Rat et M. Makki, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 477.

(6) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 280.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'effet électrovisqueux. Stabilité des sols et effet électrovisqueux.* Note de M. **Jean-Baptiste Donnet**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La stabilité d'un sol de particules colloïdales rigides et électriquement chargées a été beaucoup étudiée ces dernières années, et bien que ces travaux soient encore l'objet de controverses on peut considérer comme solide le point de vue (1) selon lequel cette stabilité est assurée par les forces de répulsion dues aux interactions entre les doubles couches ioniques diffuses entourant les particules, forces de répulsion qui l'emportent sur les forces d'attraction entre particules aussi longtemps que le sol est stable.

Dans notre étude de l'effet électrovisqueux nous avons observé qu'au-delà d'une certaine concentration ionique totale (Σn_i) ou au-dessous d'une certaine valeur de la constante diélectrique (ε) du milieu dispersant il se manifeste une augmentation anormale de viscosité. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs (2) et il nous semble lié avec un phénomène dont la manifestation ultime est la floculation du sol qui apparaît si l'on continue à augmenter Σn_i ou à diminuer ε.

Nous avons calculé pour quelles valeurs de l'épaisseur de la double couche, approximée par le paramètre $\varkappa^{-1}$ calculé selon P. Debye et E. Hückel (3), apparaît dans nos expériences l'augmentation anormale de viscosité. Il est remarquable qu'aussi bien pour les expériences où l'on a fait varier ε en augmentant la température ou en ajoutant de l'alcool éthylique au milieu dispersant (4) que pour les expériences où Σn_i varie par addition de chlorure de potassium ou d'acide chlorhydrique au sol électrodialysé (5) ou non (6), le relèvement de la viscosité a lieu pour $\varkappa^{-1}$ compris entre 0,7 et $0,9 . 10^{-6}$ cm ce qui correspond sensiblement à la moitié du rayon moyen des particules de l'hydrosol de noir de carbone. Notons que dans ces expériences $\varkappa^{-1}$ a varié au total entre 0,1 et $2,6 . 10^{-6}$ cm.

Seules nos expériences avec la potasse (7) font exception, l'allure de la courbe $K = f(\Sigma n_i)$ ne mettant pas en évidence une augmentation anormale de K, le sol demeurant d'ailleurs stable quelle que soit la concentration en potasse.

Les théories actuelles de la viscosité ne prévoient pas, du moins à notre connaissance, que la diminution de $\varkappa^{-1}$ entraîne une augmentation de K. Nous pensons qu'il pourrait s'agir du mécanisme suivant :

La diminution de $\varkappa^{-1}$ entraîne une diminution des forces de répulsion interparticules et il y aurait un seuil au-delà duquel les particules venant au contact resteraient accolées sous l'influence des forces d'attraction. En l'absence d'écoulement, seule l'agitation thermique va contrebattre cette aggrégation qui sera sans doute d'autant plus facile que $\varkappa^{-1}$ est plus petit.

Si une telle solution est placée dans un écoulement, les forces d'écoulement vont pouvoir détruire certains aggrégats et ce travail entraînera une augmentation de l'énergie dissipée qui sera d'autant plus grande que les aggrégats seront plus solidement retenus, c'est-à-dire que les forces d'attraction l'emporteront sur les forces de répulsion.

On conçoit ainsi que toute nouvelle diminution de $\varkappa^{-1}$ au-dessous du seuil où commence ce phénomène entraîne une nouvelle augmentation de K; à la limite lorsque $\varkappa^{-1}$ sera assez petit pour que le nombre d'aggrégats formés dans un temps donné devienne très grand devant le nombre de ceux qui sont détruits il y aura floculation.

Si cette façon de voir est correcte la mesure de la viscosité d'un sol dans lequel commencent à se produire les phénomènes que nous venons de décrire doit permettre une évaluation des forces d'attraction entre particules, forces dont l'ordre de grandeur même est encore mal connu; notre point de vue fait également prévoir une influence du gradient de vitesse sur la viscosité d'un tel sol.

(1) E. J. W. Verwey et J. Th. G. Overbeck, *Theory of the stability of hydrophobic colloïds*, Elsevier Pub. Co. Amsterdam 1948; S. Levine, *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 1948, p. 833; *Proc. Phys. Soc.*, 66 A, 1953, p. 357 et 365; Y. Ikeda, *J. Phys. Soc. Japan*, **8**, 1953, p. 49.

(2) A. Dobry, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 28.

(3) *Physik. Z.*, **24**, 1923, p. 185; **25**, 1924, p. 97.

(4) J. B. Donnet et P. Marguier, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1519.

(5) J. B. Donnet, P. Marguier et C. Reitzer, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1024.

(6) P. Marguier et J. B. Donnet *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1038.

(7) J. B. Donnet et P. Marguier, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 771.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Mesure de l'anisotropie diamagnétique en haute fréquence.* Note de MM. **Jacques Joussot-Dubien** et **Bernard Lemanceau**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons décrit récemment un appareil de mesure de susceptibilité diamagnétique en haute fréquence (1), (2). Nous en rappelons brièvement le principe : la fréquence d'un circuit oscillant self-capacité est déterminée par les valeurs de la self et de la capacité. Si l'on introduit dans la self, munie d'un écran électrique, un échantillon diamagnétique de perméabilité $\mu = 1 + 4\pi k$ (3), il en résulte une variation de fréquence proportionnelle à $K.k$, c'est-à-dire à $K.\chi$ (4).

En fait, à l'intérieur de la self, utilisée dans notre appareil, de longueur égale à deux fois son diamètre, les lignes de force du champ magnétique sont pratiquement parallèles à l'axe de la self. On mesure donc une susceptibilité

très voisine de la susceptibilité dans la direction de l'axe. C'est effectivement la susceptibilité dans le cas des liquides ou des solides pulvérisés, magnétiquement isotropes. C'est encore la susceptibilité moyenne dans le cas des solides anisotropes, à condition toutefois qu'ils soient finement pulvérisés, comme nous le montrerons, par exemple, dans le cas du naphtalène.

En effet, on est amené à tasser au maximum dans le tube de mesure les poudres à étudier afin de rendre maximum le coefficient de remplissage et par là d'obtenir le résultat avec la meilleure précision. La densité apparente, rapport de la masse de substance au volume apparent occupé dans le tube, est le critère de tassage.

Le tableau I donne la susceptibilité du naphtalène pour différents états de pulvérisation et pour une densité apparente voisine de 0,5.

TABLEAU I.

État des cristaux.	Paillettes non pulvérisées.	Paillettes grossièrement pulvérisées.	Finement pulvérisées.
$\chi.10^6$	$-0,590$	$-0,638$	$-0,715$

La dernière valeur est en bon accord avec les données de la littérature : $\bar{\chi} = -0,717.10^{-6}$. La poudre est alors isotrope.

Le tableau II montre la variation de susceptibilité du naphtalène en fonction du tassage pour des cristaux obtenus par sublimation et grossièrement pulvérisés

TABLEAU II.

ρ_{app}	0,233.	0,235.	0,371.	0,690.	0,720.
$\chi.10^6$	$-0,707$	$-0,706$	$-0,675$	$-0,635$	$-0,630$

De ces résultats on conclut que le tassage à pour conséquence l'empilement des paillettes de naphtalène, les faces bien développées 001 s'orientant parallèlement et d'autant mieux que les particules sont plus grosses. On calcule en effet que les susceptibilités doivent passer de $-0,717.10^{-6}$, pour un désordre parfait, à $-0,520.10^{-6}$, pour un empilement parfait. Nos résultats sont bien compris entre ces deux valeurs.

En plaçant l'échantillon au centre d'une self longue, là où les lignes de force restent parallèles à l'axe, il est donc possible de mesurer la susceptibilité d'un échantillon anisotrope selon la direction du champ.

Mais alors le coefficient de remplissage est trop petit pour que la mesure soit précise. Nous avons été amenés à calculer une self telle que le coefficient de remplissage soit suffisamment grand dans la région de la self où le champ est uniforme. Après une étude théorique de la variation de self-induction en fonction du volume occupé par la substance et des caractéristiques géométriques de la self, nous avons construit une self à pas décroissant hyperboliquement

à partir du centre, et de longueur égale au diamètre (2 cm). L'exploration de cette self à l'aide d'un disque paramagnétique de 2 mm d'épaisseur et 11 mm de diamètre a montré que le champ était uniforme à mieux que 1 % dans un volume de 1 cm³.

L'appareil a été étalonné à l'aide d'un cylindre monocristallin de sel gemme de 11 mm de diamètre et de 11 mm de hauteur. Le cylindre était suspendu à une mince tige de verre collée axialement à une de ses faces planes. La manipulation s'effectue comme pour un échantillon en tube, en soulevant la tige de verre de façon que le cristal sorte nettement du champ de la self. La susceptibilité de référence du sel gemme a été prise égale à $-0{,}518.10^{-6}$. Nous avons alors pu mesurer les susceptibilités principales d'un monocristal de spath :

$$\chi_{M\perp} = 33{,}6,$$
$$\chi_{M\parallel} = 37{,}8,$$
$$\Delta\chi_M = 4{,}2,$$
$$\Delta\chi_{M\,\text{litt}} = 4{,}22 \quad (^5).$$

Cette nouvelle méthode permet donc de mesurer directement la susceptibilité d'un monocristal selon une direction donnée quelconque, en particulier les susceptibilités principales d'un cristal. Ces résultats étant obtenus indépendamment de la moyenne, la mesure de cette dernière constitue une vérification. En outre, les mesures peuvent être faites sur un échantillon de forme quelconque, car il n'y a pas d'anisotropie de forme.

Nous avons appliqué cette méthode à la mesure des susceptibilités principales du benzène, comme il sera décrit dans une prochaine publication.

(1) A. PACAULT, B. LEMANCEAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1156.

(2) J. JOUSSOT-DUBIEN, B. LEMANCEAU et A. PACAULT, *J. Chim. Phys.*, 54, 1956, p. 198-205.

(3) K, susceptibilité par unité de volume.

(4) χ, susceptibilité spécifique ; $k = \chi\rho$; ρ, masse spécifique ; K, coefficient de remplissage, fonction du volume et de la position de la substance dans la self.

(5) C. V. RAMAN et K. S. KRISHNIN, *Proc. Roy. Soc.*, 113, 1927.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'existence d'une déformation plastique du fer au cours de la transformation* $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Note de M. **PIERRE LEHR**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur a interprété l'irréversibilité des courbes dilatométriques du fer par l'existence d'une déformation plastique, au cours de la transformation.

Dans une Note précédente (1), concernant le comportement dilatométrique du fer pur, nous avons signalé que la variation de longueur liée à la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ était rarement la même au chauffage et au refroidissement : les

courbes dilatométriques sont ainsi irréversibles et difficilement reproductibles, la variation relative de longueur $\Delta l/l$ est comprise, pour un même échantillon, entre 0,05 et 1 % (*fig.* 1 *b*, 1 *c*, 1 *d*). D'après les déterminations les plus récentes des paramètres du fer par rayons X ([2]), la valeur théorique de $\Delta l/l$ serait de $3,54.10^{-3}$, ce qui correspondrait à une variation relative de volume $\Delta v/v$ à la transformation de l'ordre de 1 % [*voir* également ([3])], valeur en accord avec les mesures volumétriques de A.H. Smith et F.C. Thompson ([4]). Nous attribuons cette irréversibilité, également constatée par d'autres auteurs ([5]), ([6]) à l'existence d'une déformation plastique du fer pendant la transformation allotropique. Celle-ci, s'accompagnant d'une variation de volume, la formation d'un germe de la nouvelle phase entraîne obligatoirement l'apparition d'efforts mécaniques. En supposant des déformations purement élastiques, un germe α, sphérique, serait soumis de la part de son entourage, au moment de sa formation, à une pression hydrostatique $p = 1/3\,E\,\Delta v/v$ ([7]), E étant la moyenne arithmétique des modules de Young des phases α et γ à 900°, E étant égal à 11 500 kg/mm² d'après W. Köster ([8]). En adoptant pour $\Delta v/v$ la valeur de 1 %, cette pression serait de 38 kg/mm², valeur nettement supérieure à la limite élastique du fer. Les efforts seraient par suite relâchés partiellement par déformation plastique des deux phases en présence.

Le passage du point de transformation A_3 s'accompagne toujours d'une déformation macroscopique des éprouvettes dilatométriques, en particulier d'un flamblement, ainsi que d'un effet superficiel de relief visible sur les faces initialement dressées par polissage. L'aspect micrographique est identique à celui d'un métal ayant subi un fluage à chaud, révélant ainsi la formation de lignes de glissement, la migration des joints de grains, l'apparition de sous-grains, etc.

Dans le cas de la formation d'un nombre élevé de germes α à la transformation $\gamma \to \alpha$, ce qui nécessite en particulier l'absence de tout gradient de température, les effets des déformations locales dans le voisinage de chacun des germes doivent se compenser statistiquement. Il ne peut donc se produire aucune variation notable des dimensions de l'éprouvette. Les courbes dilatométriques doivent être sensiblement réversibles : la meilleure réversibilité est ainsi obtenue pour le fer le moins pur utilisé : fer Armco (*fig.* 1 *a*). Les deux phases sont d'autre part à grains relativement fins et par suite présentent des plasticités faibles.

S'il existe au contraire un gradient longitudinal le long de l'éprouvette, gradient volontairement créé ou inhérent au four, la formation de la nouvelle phase α se fait dans les zones à plus basse température et se développe avec un front de croissance, assimilable en première approximation à un plan perpendiculaire à la direction du gradient. Les deux phases doivent en fait présenter dans le plan de cet interface la même section par suite des forces de cohésion

bui les relient, et qui s'opposent à la variation de section liée à la transformation. Ce résultat ne peut être atteint que par déformation plastique des deux dhases.

Ainsi, si la transformation $\gamma \to \alpha$ se fait par déplacement lent de l'éprouvette dans un four présentant un gradient de température longitudinal, le front de croissance de la phase α se déplace d'une manière très régulière et pour un fer de pureté suffisante celle-ci est constituée de très gros cristaux allongés dans le sens du gradient ou éventuellement d'un seul cristal (⁹). On peut admettre

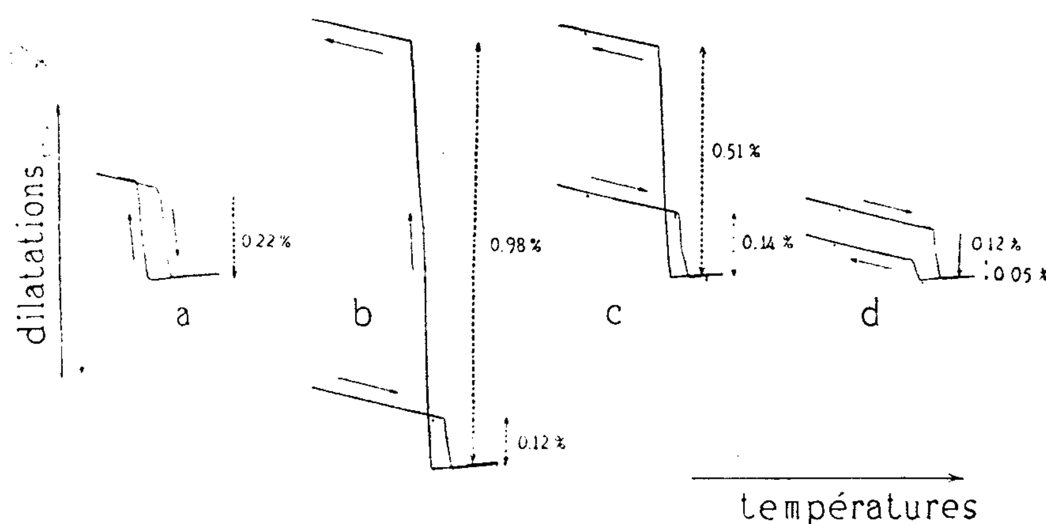


Fig. 1. — Courbes dilatométriques différentielles.

a, fer industriel « Armco »; *b*, *c*, *d*, « Armco » purifié sous hydrogène; *b*, phase α après transformation monocristalline; *c*, phase α à gros cristaux, gradient longitudinal (3°/cm); *d*, phase α à grains fins après transformation.

que la phase α monocristalline présentera une limite élastique plus faible que celle de la phase γ polycristalline et se déformera par suite d'une manière prépondérante. Sa section sera donc inférieure à la valeur théorique et cette déformation plastique sera compensée par un allongement dans la direction perpendiculaire à l'interface. En dilatométrie, dans ces conditions, l'amplitude de la transformation $\gamma \to \alpha$ est toujours très importante et peut atteindre 1 % (*fig.* 1 *b*).

D'une manière générale, l'existence dans un four d'un gradient de température longitudinal (2 à 5°/cm) confère à un fer suffisamment pur, pour des vitesses de refroidissement lentes une structure α à grains relativement gros et allongés dans le sens du gradient. La variation de longueur au refroidissement est toujours supérieure dans ce cas à la dilatation théorique (*fig.* 1 *c*). Des cycles répétés sur une même éprouvette entraînent un allongement systématique (*fig.* 2) qui cesse dès que l'on supprime tout gradient de température.

On peut également obtenir une inversion du sens de la déformation (*fig.* 1 *d*) : cycle dilatométrique effectué sur la même éprouvette que celle de la figure 1 *c*. Le grain α ayant été fractionné par trempe de γ, au cours des cycles dilatométriques ultérieurs, la contraction au chauffage est supérieure à la dilatation au refroidissement et toutes deux inférieures à la valeur théorique.

Nous avons constaté également une telle déformation plastique, prévisible d'ailleurs pour d'autres métaux, dans le cas des transformations allotropiques de l'uranium ([10]). D'autre part, le relâchement des efforts dans la phase crée

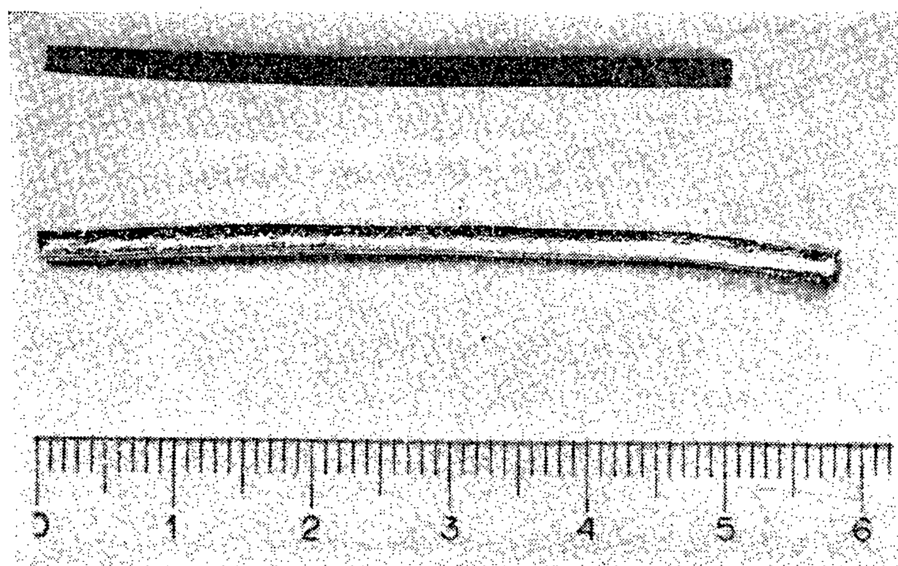


Fig. 2. — Éprouvette de fer « Armco » purifié sous hydrogène.
Allongement de 18 % en 60 cycles autour de A_3 (état initial et final).

des désorientations au sein de chaque grain et entraîne l'apparition de la polygonisation, observable dans toutes les structures provenant de la transformation des phases supérieures, aussi bien dans le cas du fer que dans le cas de l'uranium ([9]), ([11]).

([1]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 632.

([2]) Z. S. Basinski, W. Hume Rothery et A. L. Sutton, *Proc. Roy. Soc.*, 229 (A), 1955, p. 459.

([3]) H. Esser et G. Müller, *Archiv. fur Eisenhüttenwesen*, 7, 1933, p. 265.

([4]) *J. Iron and Steel Inst.*, 171, 1952, p. 38.

([5]) Austin et Pierce, *Trans. A. S. M.*, 22, 1934, p. 447.

([6]) C. Wells, R. A. Ackley et R. F. Mehl, *Trans. A. S. M.*, 24, 1936, p. 46.

([7]) E. Houdremont et Otto Krisement, *Archiv. fur Eisenhüttenwesen*, février 1953, p. 53

([8]) *Archiv. Eisenhüttenwesen*, 14, 1940-1941, p. 271.

([9]) P. Lehr, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1045.

([10]) M. Pruna, P. Lehr et G. Chaudron, *Rev. Métallurgie*, 9, 1954, p. 591.

([11]) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 204.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par autoradiographie de l'autodiffusion préférentielle du fer dans les joints de grains en phase α.* Note (*) de MM. **Claude Leymonie** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les études d'autodiffusion de ces dernières années ont fourni pour les coefficients de diffusion et les énergies d'activation des valeurs très dispersées ([1]), ([2]). Cette dispersion peut être attribuée au fait que les diffé-

rents auteurs ont minimisé la possibilité d'une autodiffusion intergranulaire, d'autant plus importante vis-à-vis de la diffusion en volume que la température est plus basse. R. E. Hoffman et D. Turnbull [3] ont été les premiers à fournir une preuve directe par autoradiographie de l'autodiffusion intergranulaire dans l'argent; ce résultat confirmait les observations faites par comptage et interprétation mathématique à l'aide de la théorie de J. C. Fisher [4].

L'un de nous ayant émis l'hypothèse que l'autodiffusion intergranulaire jouait un rôle essentiel dans le frittage du fer carbonyle [5], nous avons voulu apporter une preuve directe de son existence dans le cas du fer α.

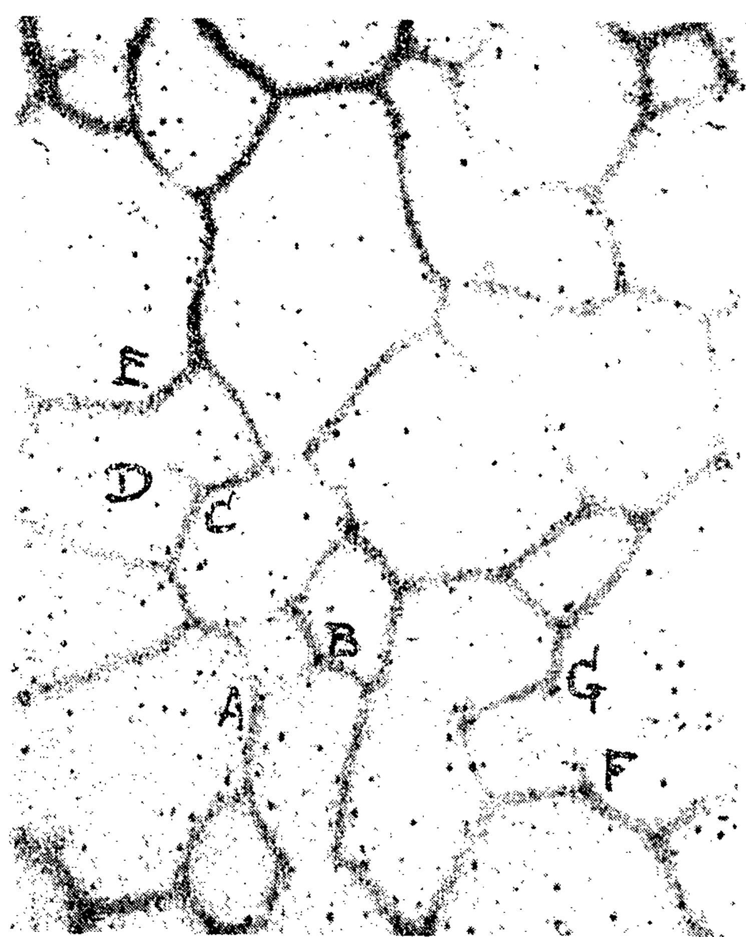


Fig. 1.

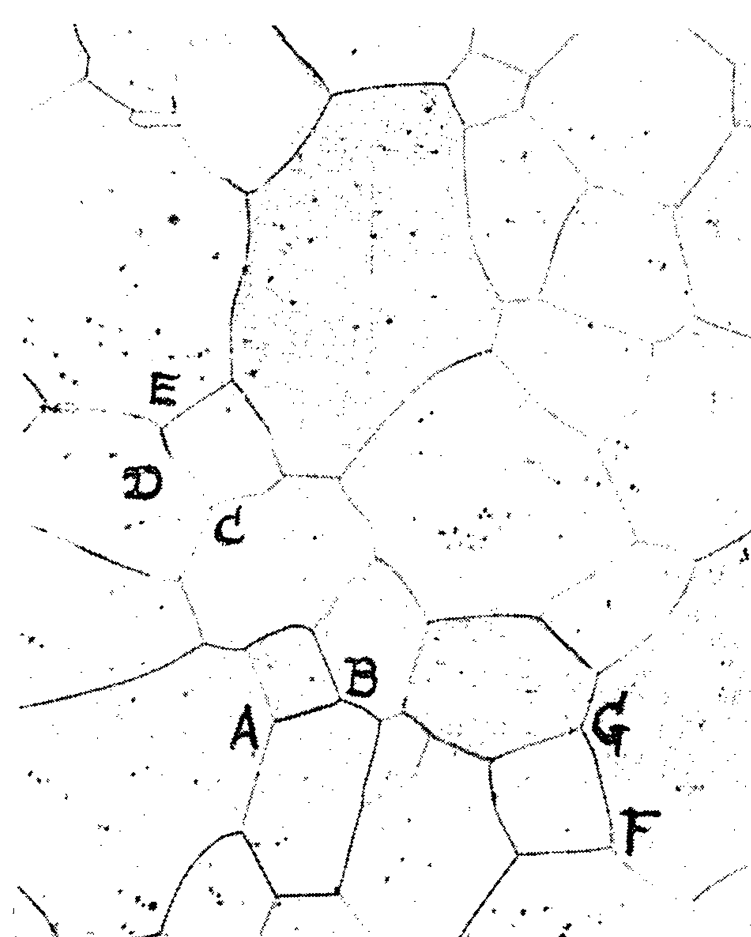


Fig. 2.

Fig. 1. — Autoradiographie d'un échantillon de fer Armco après traitement d'autodiffusion à 725°C et abrasion électrolytique de 20 μ. G = 35.

Fig. 2. — Micrographie de la même plage. Les joints AB et FG n'apparaissent pas sur l'autoradiographie. Le joint CE, dont l'orientation varie brusquement en D, n'est marqué sur l'autoradiographie que sur le segment CD. G = 35.

Dans ce but, nous avons mis à profit l'aptitude du fer doux [6] à donner par recristallisation secondaire [7] des gros grains occupant toute l'épaisseur d'une tôle de 0,5 mm; les contours sont donc stabilisés et perpendiculaires à la surface de la tôle. Celle-ci, après polissage électrolytique est recouverte de fer radioactif par électrolyse sous 0,2 A/cm^2 d'une solution saturée d'oxalate d'ammonium contenant 0,5 mg de fer radioactif par litre [2]. Le fer ajouté à l'oxalate est fourni sous la forme d'une solution de Cl_3Fe contenant 27 μgFe^{3+}/cm^3. L'isotope ^{55}Fe (émetteur X) s'y trouve avec une activité de 11 μc/cm^3, l'isotope ^{59}Fe (émetteur β et γ) avec une activité

de 4,8 μc/cm². L'échantillon est ensuite recuit sous hydrogène à 725° C pendant 114 h. On élimine le dépôt et le métal sous-jacent par polissage électrolytique sur une épaisseur d'environ 20 μ. Une autoradiographie est alors réalisée par contact de la surface polie avec une émulsion à gros grains pendant 6 jours.

L'autoradiographie obtenue (*fig.* 1) montre une autodiffusion marquée du fer radioactif dans les joints de grains. La micrographie de la même plage (*fig.* 2) confirme que l'autodiffusion intergranulaire prédomine à 725° C. Cependant, la comparaison des deux images montre que l'autodiffusion n'a pas progressé avec la même vitesse dans tous les joints de grains. Ainsi, les contours AB et FG, visibles sur la figure 2, n'apparaissent pas sur l'autoradiographie, en raison de l'orientation relative particulière des deux cristaux contigus. De plus, le joint CE n'apparaît pas sur toute sa longueur sur l'autoradiographie, en raison d'un changement brutal d'orientation du contour CE au point D.

Ces résultats fournissent une nouvelle preuve directe de la prépondérance de l'autodiffusion intergranulaire à basse température. Ils sont à rapprocher des résultats de B. Okkerse, T. J. Tiedema et W. G. Burgers (9) sur le plomb, de C. W. Haynes et R. Smoluchowski (8) sur l'autodiffusion du fer dans les ferrosiliciums. Ces auteurs ont insisté sur l'influence de la structure du joint de grain sur la vitesse d'autodiffusion.

Nous nous proposons d'étudier par la méthode autoradiographique la structure plus ou moins lacunaire de différents fers.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) C. E. Birchenall et R. F. Mehl, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 1374.

(2) F. S. Buffington, I. D. Bakalar et M. Cohen in *The Physics of Powder Metallurgy*, Mc Graw Hill, New-York, 1951, p. 92-108.

(3) *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 634 : 22, 1951, p. 984.

(4) *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 74.

(5) G. Cizeron et P. Lacombe, *Rev. Mét.*, 52, 1955, p. 771.

(6) Il s'agit d'un fer doux type Armco dont la composition avant traitement prolongé dans l'hydrogène purifié était la suivante : C, 0,03 % ; Mn, 0,027 % ; S, 0,043 % ; P, 0,01 % ; Al_{met}, 0,005 % ; Al_2O_3, 0,002 % ; N, 0,005 % ; Ni, 0,008 % ; Cu, 0,16 %.

(7) P. Coulomb et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 494.

(8) *Acta Met.*, 3, 1955, p. 130.

(9) *Acta Met.*, 3, 1955, p. 300.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une nouvelle méthode d'examen micrographique de la structure du fer carbonyle fritté.* Note (*) de M. **Georges Cizeron** et Mme **Jacqueline Slobodanka-Mititch**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen micrographique de la structure du fer carbonyle fritté est améliorée de façon notable par la formation de couches épitaxiques sous pression normale d'oxygène. La méthode a été appliquée en particulier aux structures résultant d'un traitement en phase α ou en phase γ.

L'examen micrographique de la structure des « frittés » métalliques se heurte à de grosses difficultés dues à leur porosité même. Celle-ci exclut les méthodes de polissage électrolytique qui ont tendance à exagérer la dimension des pores. La méthode classique de polissage mécanique au contraire a tendance à minimiser l'importance des pores par « bourrage » de ceux-ci par du métal ou par les produits d'abrasion. L'attaque micrographique elle-même est très délicate en raison de la pénétration du réactif dans les pores qui exsude ultérieurement malgré toutes les précautions prises pour le séchage des échantillons.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode conjuguée d'attaque thermique et de formation de couches épitaxiques d'oxyde qui améliore considérablement l'examen micrographique des « frittés », quelle que soit leur porosité.

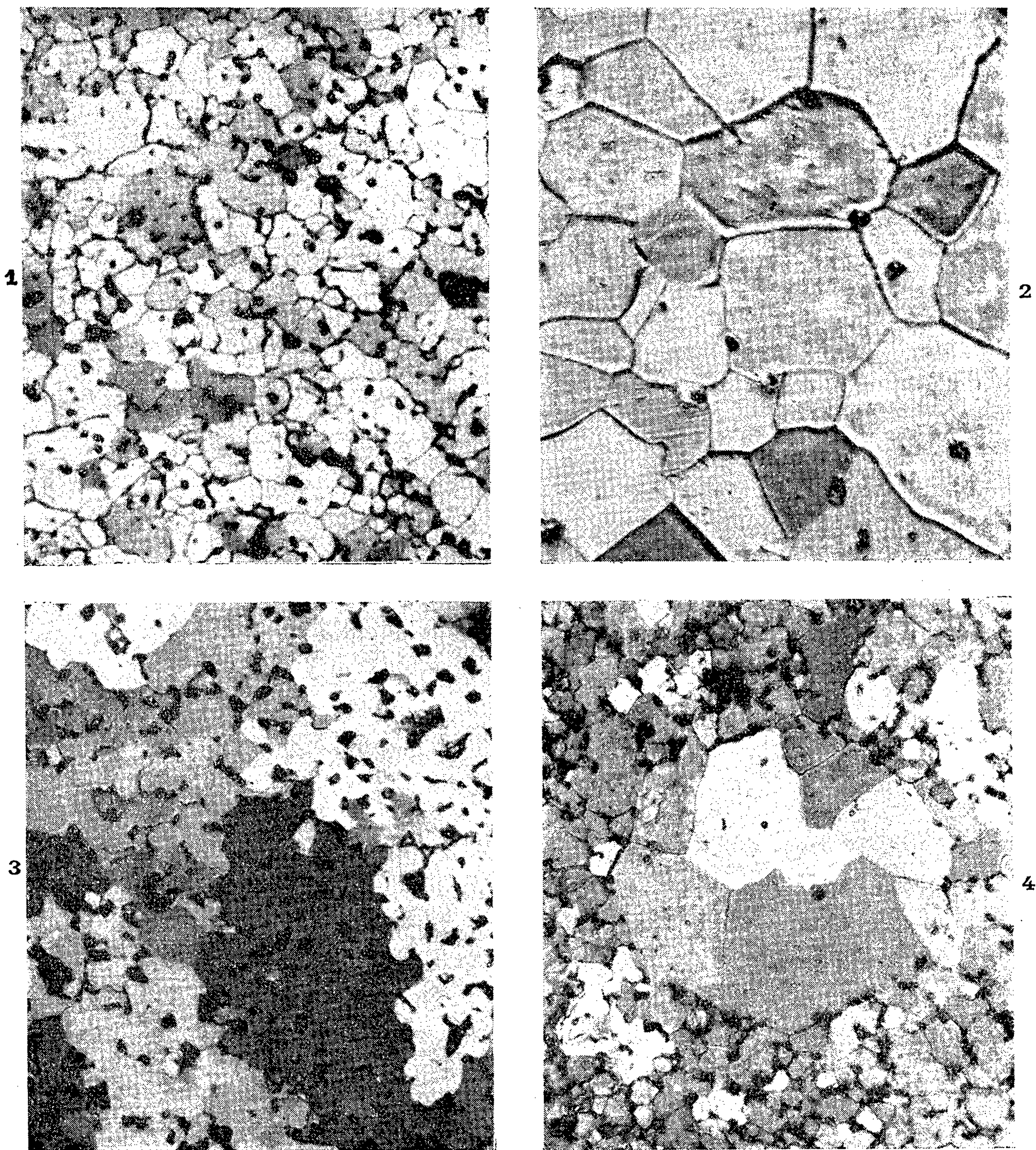
Elle consiste dans un premier stade à éliminer la couche de métal écroui dû à un polissage mécanique classique [1] par un traitement de recuit sous hydrogène sec de 1 h à 800°. Ce traitement relativement court suffit pour « restaurer » la couche écrouie sans pour autant modifier la grosseur de grain du métal initial. En outre, ce traitement provoque un nivellement de la surface des grains avec élimination des dernières raies de polissage et également une attaque thermique des joints de grains qui suffit déjà pour révéler la structure du « fritté ».

L'élimination de la couche écrouie par recuit sous H_2 permet dans un second stade de former une couche d'oxyde épitaxique [2] par recuit de 5 à 15 mn sous oxygène pur à 300°. La formation de couches d'oxyde à teintes d'interférence permet une interprétation beaucoup plus aisée de la répartition des pores dans les contours des grains ou dans le volume des cristaux. Cette répartition est importante pour confirmer l'hypothèse des mécanismes de diffusion en volume ou aux joints des grains des pores [3].

Les figures 1 et 2 montrent deux exemples de structures de fer carbonyle fritté traités en phase α pendant des durées variables. Elles montrent clairement la diminution du nombre total des pores, le grossissement du grain et l'orientation relative très variable des cristaux dont les contours sont parfaitement réguliers. Au contraire, la figure 3 montre la structure très différente d'un « fritté » qui a subi un chauffage passager en phase γ suivi d'un retour en phase α. On observe apparemment un grossissement considérable du grain conformément aux résultats antérieurs obtenus par rayons X [4]. En réalité la couche d'oxyde épitaxique formée sur chaque gros grain présente de très légères différences de teintes, suggérant que le cristal est en fait constitué d'un agrégat de sous-grains très légèrement désorientés.

La figure 4 montre enfin un exemple caractéristique d'un « noyau » de grains recristallisés de densité voisine de celle du métal compact au cours

d'un frittage en phase α. La formation de ces « noyaux » préparatoire à la densification complète du « fritté », s'effectue par éjection des pores à la périphérie du « noyau »; ils forment ainsi un film presque continu de porosités



Fer carbonyle comprimé à 3T/cm² et fritté sous hydrogène :

Fig. 1. — 1 h à 890° C. G = 450.
Fig. 2. — 60 h à 890° C. G = 500.
Fig. 3. — Porté à 930° C et refroidi lentement. G = 500.
Fig. 4. — 60 h à 630° C. G = 500.

autour du noyau. Cette observation confirme la possibilité d'éliminer les pores d'un « fritté » par leur cheminement le long des contours de grains

L'examen microradiographique d'une coupe de métal fritté (de 50 μ d'épaisseur) montre également une plus grande densité des pores à la périphérie du « noyau » recristallisé ([5]).

(*) Séance du 20 février 1956.

([1]) J. Bénard, P. Lacombe et G. Chaudron, *Journées des États de surface*, 23-26 octobre 1945, p. 73.

([2]) J. Bardolle et J. Bénard, *Revue de Métallurgie*, 49, 1952, p. 613.

([3]) G. Cizeron et P. Lacombe, *Revue de Métallurgie*, 52, 1955, p. 771.

([4]) G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 409.

([5]) G. Cizeron, *Métaux et corrosion*, 344, 1954, p. 167.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Procédé thermodynamique de prévision de l'azéotropisme en système binaire*. Note de M. **Louis Kaiser**, présentée par M. Paul Pascal.

Le principe d'une méthode de prévision de l'azéotropisme applicable dans les limites de validité des relations de base utilisées est présenté.

Une prévision purement thermodynamique de l'azéotropisme binaire nécessite la connaissance d'une équation d'état fonction de données thermodynamiques caractéristiques des constituants du mélange qui figureraient dans des tables de constantes.

Les relations de Van Laar, de Margules ou de Scatchard et Hamer comportent des paramètres qui ne sont accessibles qu'à partir de données expérimentales. De telles relations ne permettent une prévision de l'azéotropisme qu'après une étude préalable du système.

Nous appellerons :

γ_1, le coefficient d'activité du corps I dans la phase liquide;
p_1^0, la tension maximum de vapeur du corps I, pris à l'état pur;
P, la pression totale du mélange;
Θ_1^0, le point d'ébullition du corps I pur (°K) sous la pression P;
Θ, la température absolue d'équilibre;
L_1^0, la chaleur latente de vaporisation du corps I pur;
S_1^0, l'entropie de vaporisation du corps I pur;
R, la constante des gaz parfaits (1 mol/g);
L, étant le symbole des logarithmes népériens.

L'expression des coefficients d'activité relatifs aux constituants d'un mélange binaire a été établie ([1]), pour un état équititre d'équilibre sous une pression donnée P :

$$\text{(1)}\qquad L\gamma_1 = \frac{L_1^0}{R}\left(\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta_1^0}\right), \qquad L\gamma_2 = \frac{L_2^0}{R}\left(\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta_2^0}\right),$$

ceci suppose L_1^0, L_2^0 constants dans les intervalles de température $|\Theta - \Theta_1^0|$ et $|\Theta - \Theta_2^0|$ ainsi que l'idéalité de la phase vapeur, la pression totale P étant constante.

On déduit immédiatement de la loi de Dalton qu'au point azéotropique :

$$\mathrm{P} = \gamma_1 p_1^0 = \gamma_2 p_2^0, \tag{2}$$

système d'équations supposant l'idéalité de la phase vapeur. Les relations (1), compte tenu de (2), conduisent à l'expression

$$\mathrm{L}\frac{p_2^0}{p_1^0} = \frac{\mathrm{L}_1^0 - \mathrm{L}_2^0}{\mathrm{R}\Theta} + \tau, \tag{3}$$

en posant $\tau = (1/\mathrm{R})[(\mathrm{L}_2^0/\Theta_2^0) - (\mathrm{L}_1^0/\Theta_1^0)]$, terme qui nous permet d'expliciter le rôle joué par l'écart à la règle de Trouton correspondant à $\tau = 0$.

C'est sur cette relation (3) que repose le procédé présenté.

Le seul terme indéterminé est la température azéotropique Θ. Le rapport p_0^2/p_1^0 correspond à la température azéotropique (inconnue), mais on peut connaître d'une façon simple sa variation avec la température, à partir des tables de constantes. La forme γ_1/γ_2 ne conduisait à ce résultat qu'en faisant appel à la détermination expérimentale.

Pratiquement, la méthode revient à résoudre graphiquement l'équation

$$\mathrm{L}\frac{p_2^0}{p_1^0} = \frac{\mathrm{L}_1^0 - \mathrm{L}_2^0}{\mathrm{R}\Theta} - \frac{1}{\mathrm{R}}(\mathrm{S}_1^0 - \mathrm{S}_2^0). \tag{3'}$$

Le premier membre se représente aisément en fonction de Θ : c'est pratiquement une droite (trois points suffisent). Le second membre est l'équation d'une hyperbole qui, dans l'intervalle de température considéré, présente une variation linéaire. Si les deux courbes se coupent, on est en présence d'un azéotrope. Le point d'intersection a pour abscisse la température azéotropique.

Nous avons vérifié la relation (3'), en posant

$$y = \mathrm{L}\frac{p_2^0}{p_1^0} \qquad \text{et} \qquad x = \frac{\mathrm{L}_1^0 - \mathrm{L}_2^0}{\mathrm{R}\Theta} - \frac{1}{\mathrm{R}}(\mathrm{S}_1^0 - \mathrm{S}_2^0).$$

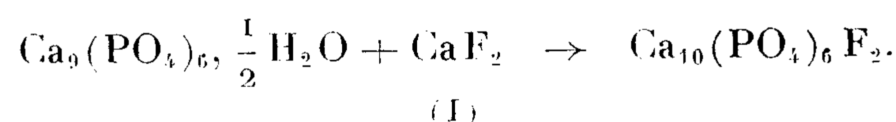
Le tableau suivant montre avec quelle précision les points représentatifs se placent sur la droite $y = x$, pour les mélanges envisagés.

Système étudié.	x (calculé).	y (calculé).
Éthanol-Pentane N	1,9137	1,8180
Éthanol-Hexane	0,4788	0,4745
Éthanol-Heptane	— 0,5880	— 0,5305
Éthanol-Benzène	0,0322	0,0301
Benzène-Méthanol	0,4223	0,4402

(1) I. PRIGOGINE et R. DEFAY, *Thermodynamique*, H. Dunod, Paris, 1946.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions du fluorure de sodium dissous sur le phosphate tricalcique hydraté et l'hydroxyapatite précipitée.* Note (*) de M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré que le phosphate tricalcique hydraté gélatineux formait, par réaction avec le fluorure de calcium en suspension dans l'eau, une fluorapatite ([1]) : on observe alors une addition entre les deux composés :



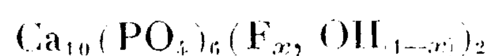
$$Ca_9(PO_4)_6, \frac{1}{2} H_2O + CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2. \quad (I)$$

Nous étudions dans cette Note l'action de ce même phosphate sur le fluorure de sodium dissous, à la température ordinaire.

Nous avons agité pendant 10 jours environ, à l'abri de l'air, des suspensions de phosphate tricalcique hydraté (2 g) dans des solutions de fluorure de sodium de concentrations différentes. Les solutions utilisées, exemptes de gaz carbonique, contenaient entre 0,05 et 0,2 g de fluorure dans 200 cm³ d'eau distillée. Nous avons obtenu des apatites mixtes fluor-hydroxylées.

La teneur en sodium des précipités obtenus a été déterminée à l'aide du sodium radioactif utilisé comme traceur : elle est de l'ordre de 0,2 %, c'est-à-dire très inférieure à celle qui correspondrait à la formation d'un composé d'addition.

Le précipité contient, par contre, jusqu'à 2 % de fluor. Cet élément entre dans la composition d'une apatite mixte fluor-hydroxylée :



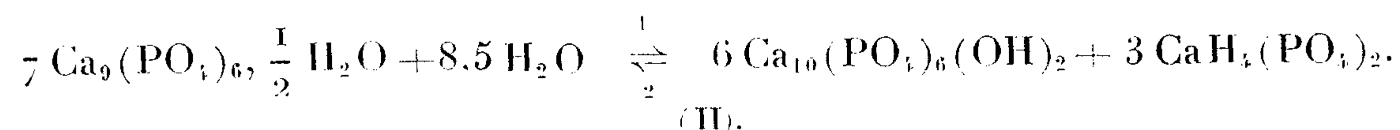
$$Ca_{10}(PO_4)_6(F_x, OH_{(1-x)})_2$$

et x croît avec la concentration de la solution fluorée : nous avons obtenu des valeurs de x comprises entre 0,3 et 0,6.

La détermination des paramètres cristallins des apatites obtenues permet de confirmer les résultats des analyses : les paramètres a de ces apatites restent en effet voisins de celui d'une apatite mixte où $x = 0,5$, soit $a = 9,38$ Å ([2]).

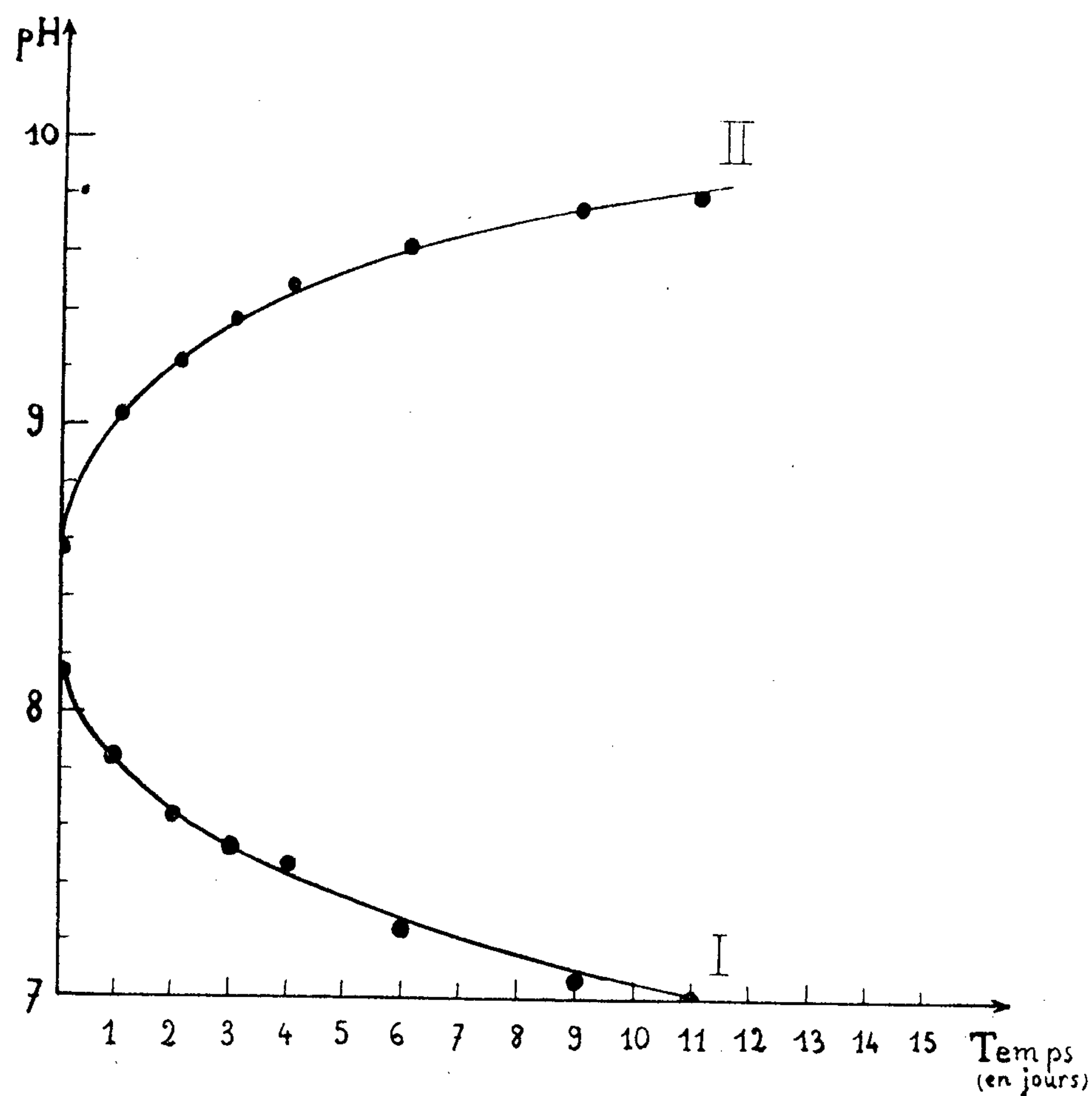
Nous avons suivi les réactions par la mesure des pH des solutions au cours de l'agitation : les courbes obtenues mettent en évidence la formation d'un composé acide quand la concentration initiale en fluorure est faible (courbe I). On obtient au contraire une solution plus basique quand la concentration initiale en fluorure est plus élevée (courbe II). L'analyse des solutions montre qu'il se forme du phosphate monosodique dans le premier cas, et un composé voisin du phosphate disodique dans le second cas.

On interprète ces résultats en considérant l'hydrolyse du phosphate tricalcique hydraté, signalée par de nombreux auteurs ([3]), ([4]), ([5]) :



$$7\,Ca_9(PO_4)_6, \frac{1}{2} H_2O + 8.5\,H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 6\,Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 3\,CaH_4(PO_4)_2. \quad (II)$$

On admet que cette hydrolyse donne naissance à du phosphate bicalcique. Mais nous avons montré ([1]) que ce dernier s'hydrolyse complètement en présence de fluorure de sodium : il n'est donc pas possible de l'observer dans nos essais.



Courbe I. — Agitation de 2 g de phosphate tricalcique dans 200 cm³ de solution contenant 0,05 g de FNa.
Courbe II. — Agitation de 2 g de phosphate tricalcique dans 200 cm³ de solution contenant 0,2 g de FNa.

Nos observations sont comparables à celles que nous avions faites en étudiant l'hydrolyse du phosphate bicalcique hydraté ([1]), ([6]) : elles permettaient de caractériser une réaction équilibrée. Nous admettons, pour les mêmes raisons, que la réaction (II) est équilibrée : elle évolue dans le sens 1 quand on élimine le phosphate monocalcique. Celui-ci réagit en effet avec le fluorure de sodium suivant l'équation (III).

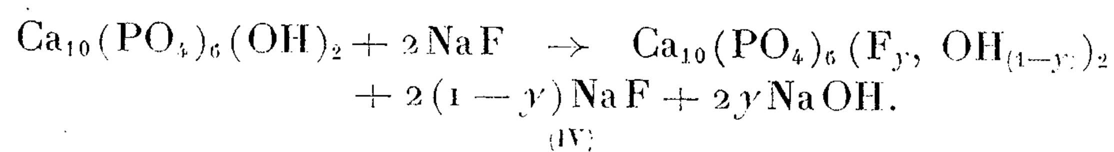


$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,NaF \underset{(III)}{\rightarrow} CaF_2 + 2\,NaH_2PO_4.$$

Le fluorure de calcium formé se fixe sur le phosphate tricalcique hydraté qui n'a pas encore été hydrolysé [réaction (I)].

Mais l'hydroxyapatite obtenue peut également réagir avec le fluorure de sodium ([7]), ([8]).

Nous avons observé une réaction d'échange partielle :



$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2\,NaF \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(F_y,\ OH_{(1-y)})_2 + 2(1-y)\,NaF + 2y\,NaOH. \quad (IV)$$

Le taux d'échange y croît avec la concentration de la solution fluorée, jusqu'à 0,2 environ.

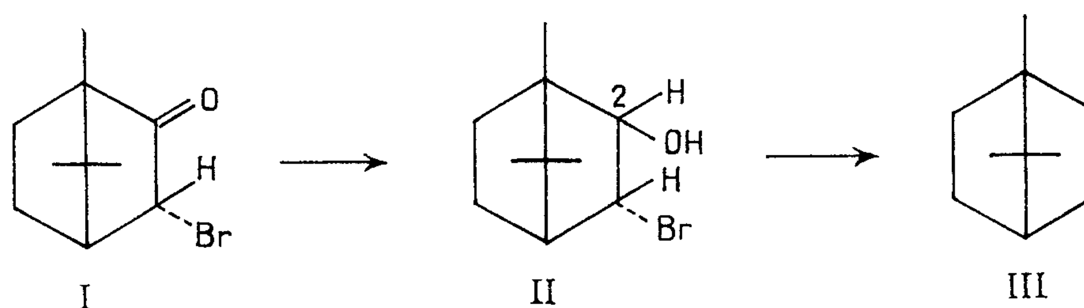
(*) Séance du 20 février 1956.

(1) MONTEL et CHAUDRON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 839.
(2) WALLAEYS, *Thèse*, Paris, juin 1951.
(3) WARRINGTON, *J. Chem. Soc.*, 19, 1866, p. 296 et 26, 1876, p. 983.
(4) LORAH, TARTAR et WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 1097.
(5) SANFOURCHE et HENRY, *Bull. Soc. Chim.*, 53, 1933, p. 1215.
(6) MONTEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 501.
(7) GIESECKE et RATHJE, *Ber. Chem. Ges.*, 74 B, 1941, p. 349.
(8) MC CANN, *J. Biol., Chem.*, 201, 1953, p. 247.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation du bornylène.* Note (*) de Mlle **GENEVIÈVE CLÉMENT**, MM. **MICHEL VILKAS**, **GEORGES DUPONT** et **RAYMOND DULOU**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des méthodes existantes permettant de préparer le bornylène (III), aucune ne donne entièrement satisfaction, en raison soit de leur longueur, soit du faible rendement, soit enfin de l'impureté du produit obtenu, souvent contaminé de camphène et de tricylène (1). La réduction par le zinc de la bromhydrine correspondante nous a permis de combler cette lacune.

La réaction précitée a fait récemment l'objet d'une étude de Shoppée et coll. (2) qui en ont étudié le mécanisme et montré par des exemples choisis dans la série des stérols qu'elle se fait indépendamment de la configuration relative du brome et de l'hydroxyle. Il était donc licite de l'appliquer au mélange de bromhydrines stéréoisomères en 2 (II) obtenu par action de l'hydrure de lithium-alumium sur le 3-bromocamphre (I).



Dans une expérience-type, 10 g de 3(α)-bromo-*d*-camphre F 75-76°, $[\alpha]_j^{20}$ +146° dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés par petites portions à une suspension de 0,65 g d'hydrure de lithium-aluminium dans 100 cm³ d'éther anhydre. Après repos d'une nuit, on décompose l'excès de réactif au moyen d'un petit morceau de glace, laisse reposer 2 h, agglomère le précipité de sels minéraux par agitation avec un peu de charbon actif en poudre,

décante sur filtre en verre fritté, sèche et évapore l'éther à froid sous vide. On obtient ainsi 9,5 g de produit cristallin blanc, peu stable, se sublimant à 65° sous 0,05 mm; F 57-58°, $[\alpha]_j^{20}$ + 55° (c. 1,6 %, alcool) ([3]), ([4]); $C_{10}H_{17}OBr$, trouvé %, C 51,52; H 7,60; Br 33,93; calculé %, C 51,51; H 7,35; Br 34,28; 0,975 H mobiles (Zérévitinoff).

5 g de bromhydrine brute fraîchement préparée sont dissous dans 100 cm³ d'alcool absolu contenant 0,5 g d'iodure de sodium. On ajoute le couple zinc-cuivre préparé à partir de 15 g de poudre de zinc d'après la méthode de Gladstone et Tribe et distille lentement (en 5 h) la majeure partie de l'alcool à travers une petite colonne. Le bornylène entraîné est précipité par addition d'eau, séché sur plaque poreuse dans une enceinte close à cause de sa grande volatilité et purifié par sublimation sur chlorure de calcium. F 112-113°; $[\alpha]_j^{20}$ — 24° (c. 1,2 %, C_6H_6); $C_{10}H_{16}$, trouvé %, C 87,72; H 11,86; calculé %, C 88,16; H 11,84. (Litt. ([5]) F 113° $[\alpha]_D^{18}$ — 23,94°.] Rdt : 2,0 g, soit 62 % de la théorie par rapport au bromocamphre de départ.

Le bornylène ainsi obtenu est identifié, outre ses constantes physiques :

1° par son oxydation permanganique en acide camphorique F 184-185°, $[\alpha]_j$ + 51,6°, spectre infra-rouge identique à celui d'un échantillon d'acide camphorique authentique préparé par oxydation nitrique du camphre;

2° par son hydrogénation catalytique au moyen de platine d'Adams en bornane F 156-156,5° avec consommation de 0,99 H_2 par molécule.

Sa pureté est bonne, comme le montre sa courbe d'oxydation perbenzoïque : la consommation d'oxygène est très lente ; on a trouvé respectivement après 2, 6 et 28 h, 0,019 ; 0,019 et 0,143 atomes d'oxygène consommés. Voir dans ([6]) la courbe de consommation d'oxygène d'un échantillon de bornylène contaminé par du camphène.

Dans une publication ultérieure, nous espérons apporter des précisions sur la composition du mélange de bromhydrines stéréoisomères et étudier les produits résultant de l'enlèvement d'acide bromhydrique.

(*) Séance du 20 février 1956.

([1]) *Voir* le chapitre « Bornylène » dans J. L. SIMONSEN, *The terpenes*, Cambridge. University Press, 2e éd., II, 1949, p. 322.

([2]) D. R. JAMES, R. W. REES et C. W. SHOPPEE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1370.

([3]) Litt. ([4]) : F 58°, $[\alpha]_D$ + 85,15° pour un produit préparé par une méthode différente.

([4]) R. FERRIER, *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 460.

([5]) J. BREDT et W. HILBING, *J. prakt. Chem.*, **84**, 1911, p. 778.

([6]) H. MEERWEIN, *J. prakt. Chem.*, **113**, 1926, p. 9.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dualité de mécanismes lors de la pyrolyse du chlorhydrate d'iminobenzoate de néopentyle.* Note de Mme **Micheline Charpentier-Morize** et M. **Hugh Felkin**, présentée par M. Marcel Delépine.

La décomposition thermique de ce chlorhydrate d'iminoéther a lieu vers 200°; elle fournit un mélange de chlorures contenant environ 1/3 de chlorure d'amyle tertiaire et 2/3 de chlorure de néopentyle. Ce résultat montre que si le mécanisme bimoléculaire habituel est entravé par l'encombrement stérique, la pyrolyse d'un halohydrate d'imino-éther peut également se dérouler suivant un mécanisme unimoléculaire.

On sait que la pyrolyse des halohydrates d'imino-éthers (I) conduit aux halogénures d'alcoyle (II) et aux amides (III) correspondants (¹). Il est généralement admis que cette réaction a lieu par un mécanisme bimoléculaire :

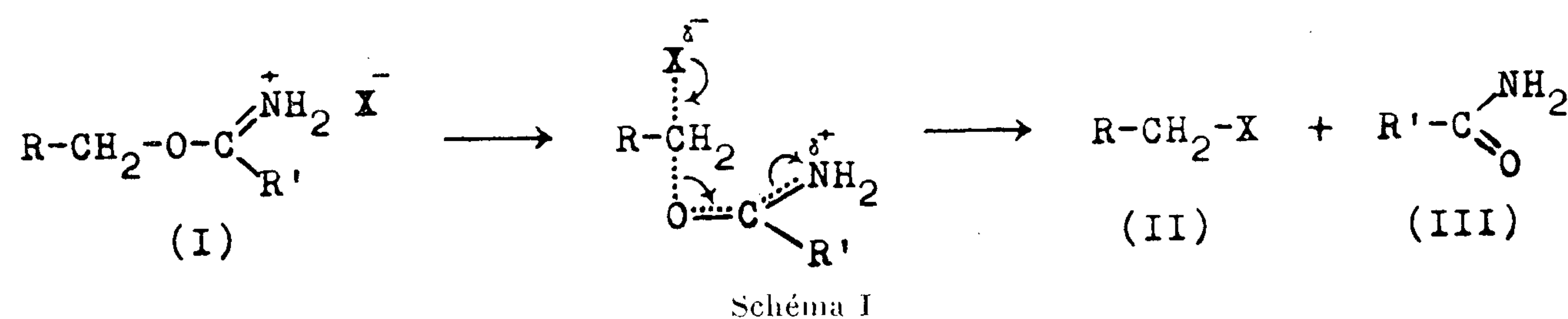


Schéma I

Ce mécanisme repose sur la cinétique de la réaction (²), sur l'inversion de la configuration observée lors de la pyrolyse d'un sel dérivant d'un alcool secondaire (³) et sur l'absence de transposition dans des cas où un mécanisme unimoléculaire aurait conduit à des produits transposés (¹), (⁴).

Dans la présente Note, nous décrivons la pyrolyse d'un chlorhydrate d'imino-éther (IV) dérivant de l'alcool néopentylique $(CH_3)_3C—CH_2OH$. On sait que, pour les dérivés de cet alcool, le mécanisme bimoléculaire est fortement entravé par l'encombrement stérique. L'étude de la pyrolyse d'un tel chlorhydrate pouvait donc fournir des renseignements intéressants concernant l'influence de l'encombrement stérique. Dans nos expériences, l'examen des produits obtenus a permis de tirer des conclusions quant au mécanisme même de cette réaction; en effet, le mécanisme bimoléculaire conduit à des produits de même structure carbonée, alors que le mécanisme unimoléculaire conduit exclusivement, dans la série néopentylique, à des produits transposés (⁵).

Nous avons observé que le chlorhydrate d'imino-éther (IV), obtenu par la méthode classique (¹), est extraordinairement stable vis-à-vis de la chaleur : il ne se décompose qu'au-dessus de 200°, alors que le point de décomposition des chlorhydrates d'imino-éthers décrits auparavant ne dépasse guère 140° (⁶). Cette stabilité thermique provient certainement de l'empêchement stérique; elle confirme encore que la décomposition thermique des halohydrates d'imino-éthers se fait généralement par le mécanisme bimoléculaire.

La pyrolyse du chlorhydrate (IV) a conduit à un mélange de chlorures contenant environ 1/3 de chlorure d'amyle tertiaire (VI) et 2/3 de chlorure de néopentyle (V). La formation de chlorure transposé (VI) dans cette réaction montre qu'il existe, à côté du mécanisme bimoléculaire habituel, un mécanisme unimoléculaire de décomposition des halohydrates d'imino-éthers, mécanisme apparaissant si le mécanisme bimoléculaire est entravé par l'empêchement stérique ([7]).

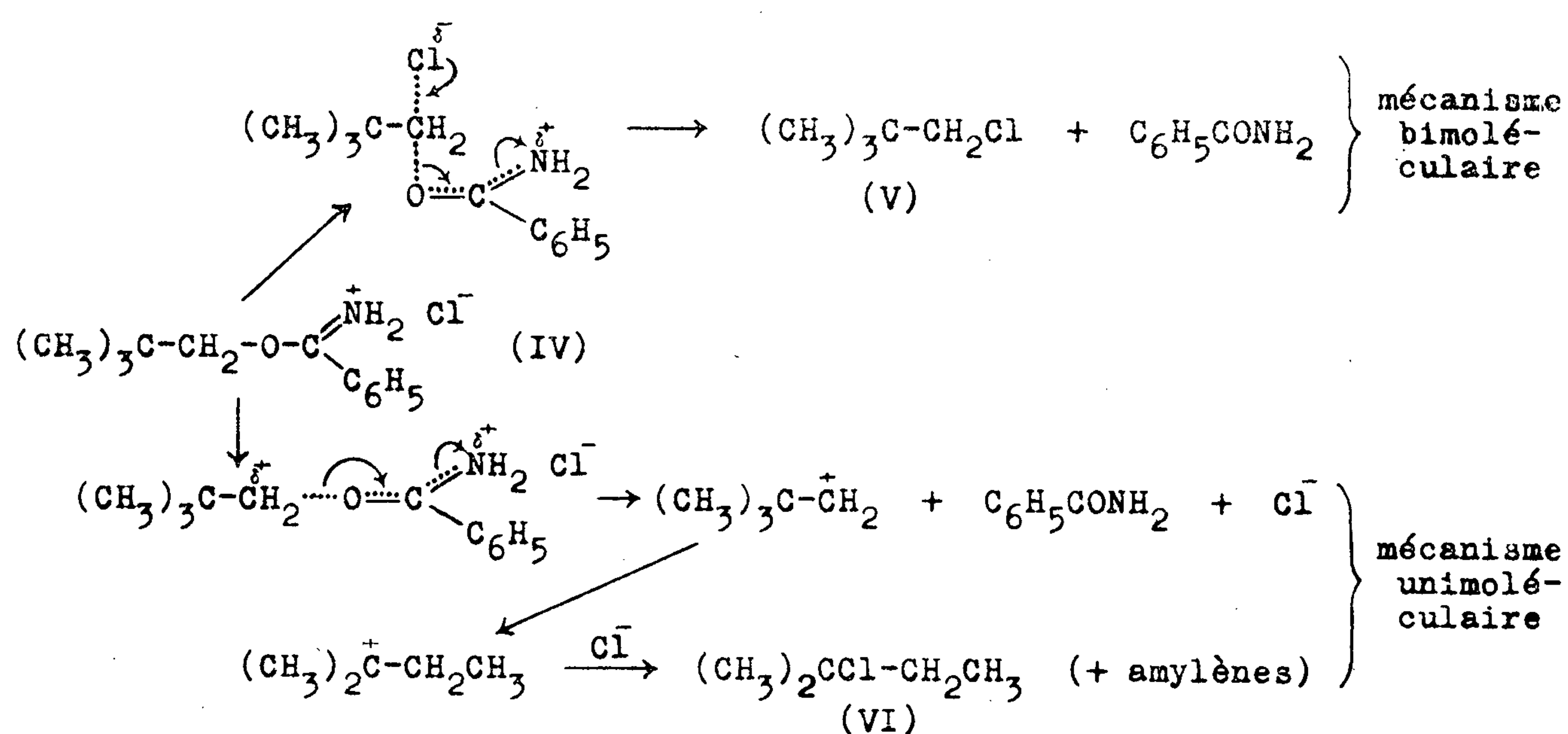


Schéma II.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Chlorhydrate d'iminobenzoate de néopentyle* $C_{12}H_{18}ONCl$ (IV). — 10,2 g d'acide chlorhydrique gazeux sec sont ajoutés à 0° à un mélange de 22 g d'alcool néopentylique et 26 g de benzonitrile. Après repos pendant 1 h, le mélange est additionné de 50 cm³ de *n*-hexane et conservé pendant 16 h à la température ordinaire. Les cristaux formés sont essorés et lavés abondamment (*n*-hexane); Rdt 44 g (77 %). Une partie du produit est cristallisé (acide acétique) : F 205-206° (décomp.); $C_{12}H_{18}ONCl$, calculé %, Cl 15,57; trouvé %, Cl 15,3.

Pyrolyse. — La décomposition thermique du chlorhydrate (IV) brut commence vers 190° (bain); elle est terminée vers 255°. 40 g du chlorhydrate (IV) ont fourni 15,9 g d'un liquide qui est lavé (H_2O, HNO_3, H_2O, K_2CO_3, H_2O), séché ($CaCl_2$) et distillé; on obtient 1,2 g de têtes (É 37-70°; vraisemblablement des amylènes) et 11,1 g (Rdt 59 %) de chlorures (É 80-84,5°), contenant 10,6 % de Cl hydrolysable à froid par une solution de KOH méthanolique, ce qui correspond à environ 32 % de chlorure d'amyle tertiaire (VI).

Isolement du chlorure de néopentyle (V). — 9,75 g du mélange de chlorures sont agités pendant 4 h avec 150 cm³ d'$AgNO_3$ M. Le mélange est distillé jusqu'à ce qu'il ne passe plus de produit organique. La couche organique est séchée ($CaCl_2$) et distillée; on obtient 4,7 g [28 %, calculé à partir de (IV)] de chlorure (V), É 83,7-84,5°, exempt de chlorure tertiaire (VI) (pas de réaction avec une solution hydroalcoolique d'$AgNO_3$) mais contenant un peu d'alcool amylique tertiaire. Le chlorure (V) peut être purifié par distillation sur un peu de $LiAlH_4$: É 84°, n_D^{21} 1,4042 ([8]); $C_5H_{11}Cl$, calculé %, C 56,33; H 10,40; Cl 33,26; trouvé %, C 56,91; H 10,57; Cl 32,74.

(1) A. PINNER, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, R. Oppenheim, Berlin, 1892.

(2) S. M. McELVAIN et B. E. TATE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2233.

(3) C. L. STEVENS, D. MORROW et J. LAWSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2341.

(4) H. FELKIN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2322.

(5) I. DOSTROVSKY, E. D. HUGHES et C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 173.

(6) R. H. HARTIGAN et J. B. CLOKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 709.

(7) Il est vraisemblable que c'est également l'apparition d'un mécanisme unimoléculaire qui explique la formation de cyclohexène par pyrolyse d'halohydrates d'imino-éthers dérivant du cyclohexanol : M. MENGELBERG, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1425.

(8) F. C. WHITMORE et G. H. FLEMING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4161, indiquent É 84,4°, n_D^{20} 1,4042.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalacétique en milieu aqueux acide*. Note de M. **ELIAS ELKIK**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans nos précédentes recherches sur la condensation du formaldéhyde (formol à 35 %) avec l'ester oxalacétylglycolique, en présence de carbonate de potassium (solution à 33 %) (1), nous avions constaté que l'ester oxalacétylglycolique était très instable en milieu alcalin en raison de sa structure ène-diolique.

Nous avons donc pensé reprendre ces essais en milieu acide tamponné, dans les conditions qui seront précisées plus loin. En effet, si l'on considère le mécanisme d'énolisation et d'ionisation des produits carbonylés en milieu acide, rien ne semble s'opposer *a priori*, à ce qu'une telle condensation puisse s'effectuer dans ce milieu (2).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons voulu faire d'abord l'essai sur l'ester oxalacétique, plus stable que l'ester oxalacétylglycolique, et dont la plupart des produits possibles de condensation avec le formaldéhyde sont connus.

Nous avons opéré de la façon suivante :

Un litre d'une solution aqueuse d'acide acétique (1 N) et d'acétate de sodium (2 N) est refroidi à — 5°. On y introduit le formol (1 mol), puis l'ester oxalacétique (1 mol) goutte à goutte en agitant, et on laisse reposer le mélange pendant 24 h. Il se dépose une masse cristalline blanche mélangée à un liquide très visqueux incolore ou jaune très pâle. La masse cristalline, séparée par décantation, est triturée plusieurs fois avec de l'eau, puis reprise avec une petite quantité d'éther. Le liquide se dissout et il reste une poudre blanche qu'on peut séparer par essorage. Ce produit solide, recristallisé dans l'alcool dilué ou l'acide acétique dilué, a été identifié au méthylène-*bis*-oxalacétate d'éthyle monohydraté. Rendement 55 %.

Ces résultats prouvent que la condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalacétique est possible en milieu acide tamponné, et conduit aux mêmes produits que ceux obtenus en utilisant la diéthylamine ou la pipéridine comme catalyseurs.

Nous nous proposons d'approfondir le mécanisme de cette réaction, et, d'autre part, d'étudier s'il est possible de l'orienter vers l'obtention de l'ester cétobutyrolactone-carboxylique, en vue de son application à l'ester oxalacétylglycolique, but initial de nos recherches.

(1) E. Elkik et H. Gault, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 313.
(2) H. Gilman, *Organic Chemistry*, 3, p. 87 et 92.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques cétones acétyléniques et éthyléniques aromatiques.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis** et Mlle **Janine Chauvelier**, transmise par M. Charles Dufraisse.

En vue d'élucider l'anomalie (probablement apparente) (1) que présentent les relations spectrales de la bis-mésityléthynylcétone et de la di-mésitylal-acétone nous avons mesuré l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques cétones aromatiques acétyléniques (A) et éthyléniques (B) ainsi que de quelques-uns de leurs dérivés.

(A) $Ar—C{\equiv}C—CO—R,$

(B) $Ar—CH{=}CH—CO—R,$

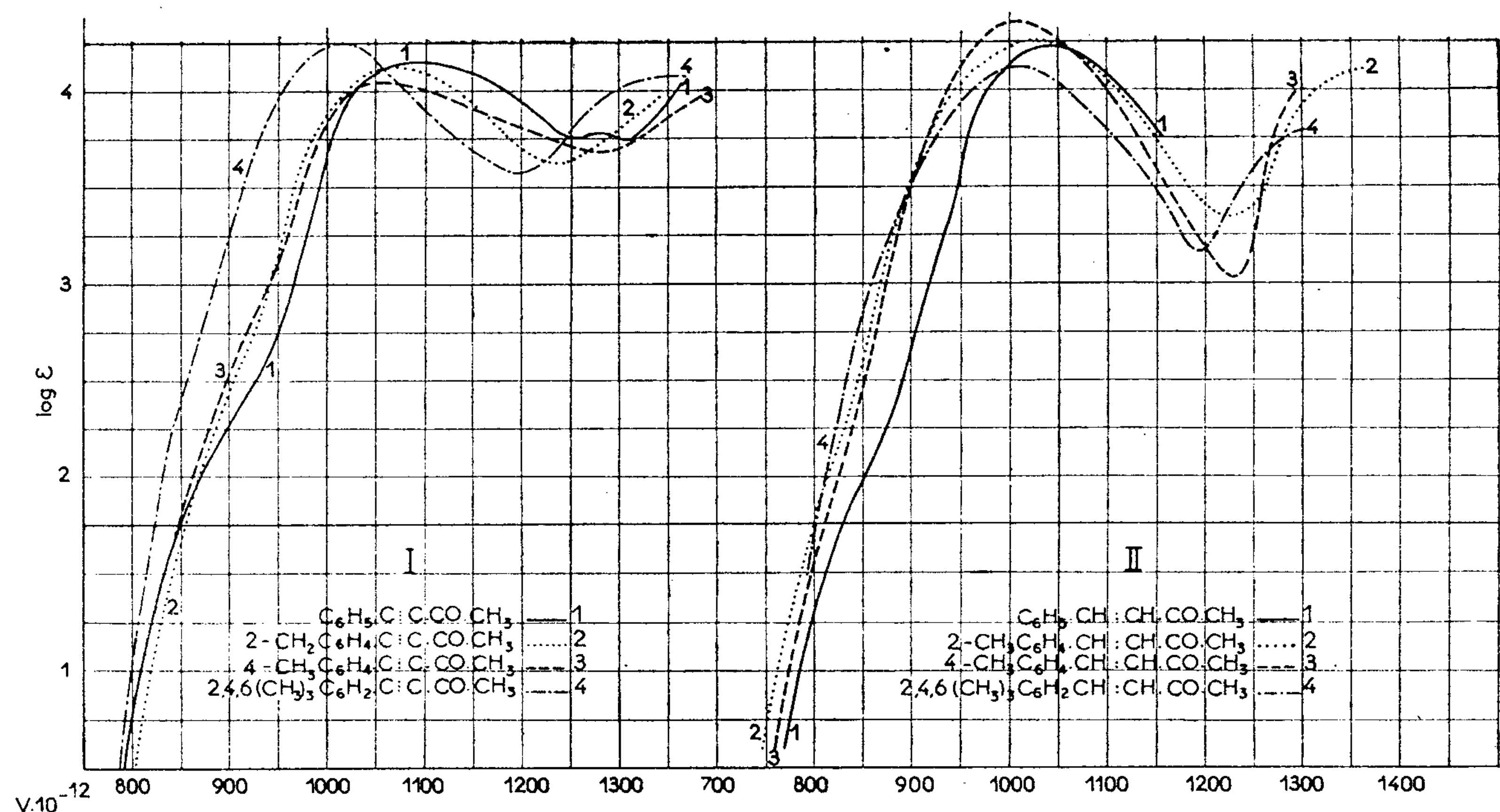
(où $Ar{=}C_6H_5$, o-$CH_3—C_6H_4$, p-$CH_3—C_6H_4$; o, o', p-$(CH_3)_3C_6H_2$; $R{=}CH_3$, C_6H_5).

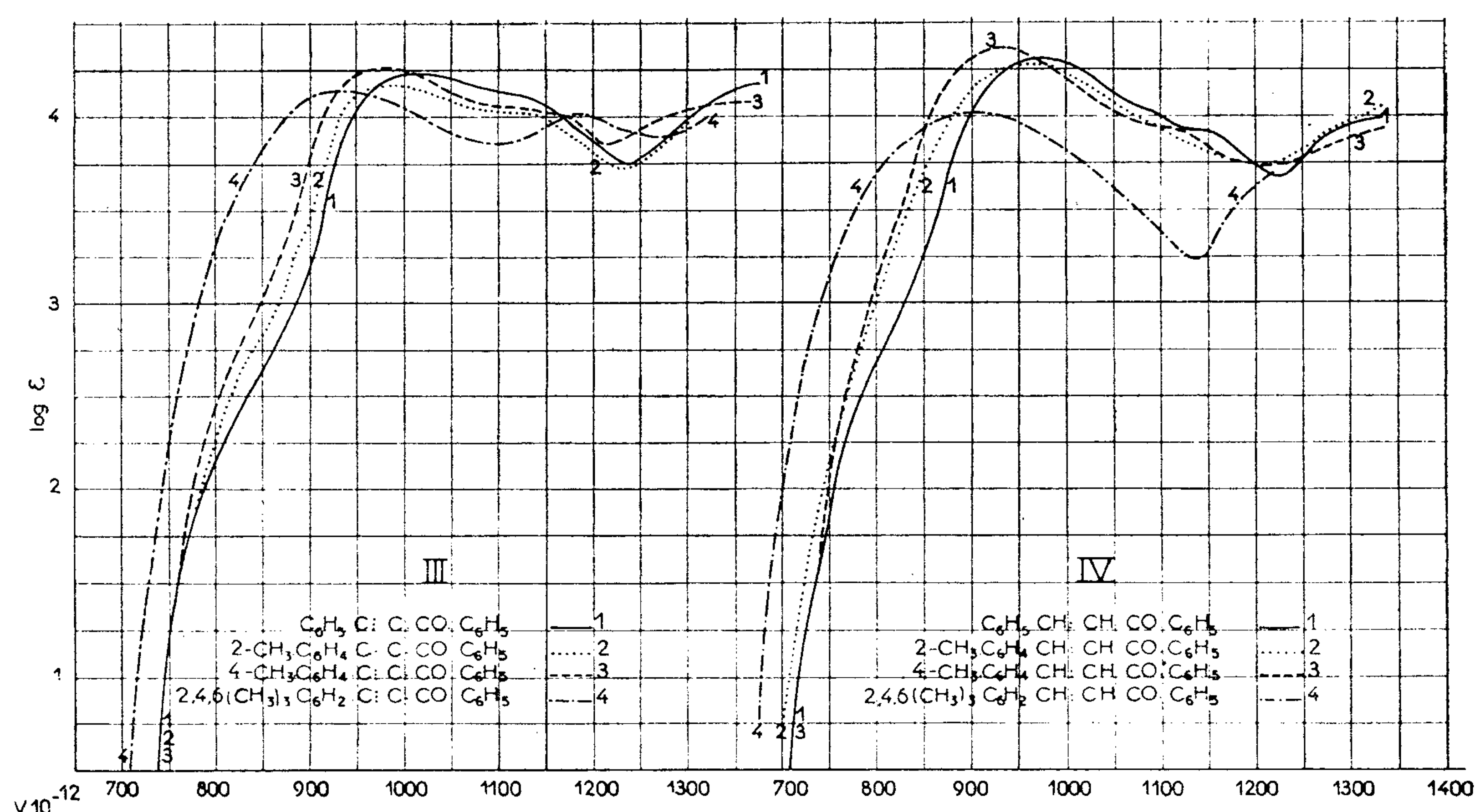
La présente Note contient les principaux résultats concernant l'absorption (2) des substances suivantes (3) : méthyl-phénéthynylcétone (4) (I, 1), méthyl-*o*-tolyléthynyl-cétone (I, 2), méthyl-*p*-tolyléthynyl-cétone (I, 3), méthyl-mésityléthynyl-cétone (I, 4), benzalacétone (II, 1), *o*-tolualacétone (II, 2), *p*-tolualacétone (II, 3), mésitylalacétone (II, 4), phényl-phénéthynyl-cétone (III, 1), phényl-*o*-tolyléthynylcétone (III, 2), phényl-*p*-tolyléthynyl-cétone (III, 3), phényl-mésityléthynyl-cétone (III, 4); benzalacétophénone (IV, 1), *o*-tolualacétophénone (IV, 2), *p*-tolualacétophénone (IV, 3), et mésitylal-acétophénone (IV, 4).

La comparaison des absorptions des composés acétyléniques et éthyléniques correspondants montre que :

1° le passage des premiers aux seconds se traduit par un déplacement vers le rouge des principales bandes d'absorption (« cétoniques » et « polyéniques » ou « benzéniques »);

2° le remplacement de CH_3 par C_6H_5 dans les substances de forme $Ar—C{\equiv}C—CO—CH_3$ et $Ar—CH{=}CH—CO—CH_3$ provoque, comme on pouvait s'y attendre, un important effet batho- et, en général, hyper-chrome;





3° la méthylation du noyau des groupements phénéthynyle et styryle produit, en général, un déplacement vers le rouge nul ou faible du maximum le plus intense; ce déplacement varie avec le nombre et la position des CH_3 suivant l'ordre : $o < p \leqq o, o', p$. De plus, il est à noter que l'effet bathochrome de l'*o*, *o'*, *p*-tri-méthylation des méthyl-phénéthynyl-cétone et phényl-phénéthynyl-cétone est bien plus important que celui de l'*o*, *o'*, *p*-triméthylation des benzalacétone et benzalacétophénone, en accord avec ce qu'on a observé pour

les relations entre les effets spectraux de l'*o*, *o'*, *p*-tri-méthylation de la bis-phénéthynyl-cétone et de la dibenzalacétone ([4]). A ceci on peut rattacher l'anomalie spectrale précédemment citée.

En résumé, le remplacement dans les substances étudiées du groupement —C≡C— par —CH=CH— se traduit par un effet bathochrome.

(*) Séance du 20 février 1956.

([1]) P. GRAMMATICAKIS et J. CHAUVELIER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1232.

([2]) Les mesures des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95% et dans le cyclohexane aux concentrations N/100, N/1 000 et N/10 000. Les relations spectrales entre les solutions alcooliques et cyclohexaniques étant identiques à celles observées pour tous les composés carbonylés aromatiques étudiés jusqu'ici, nous ne donnerons donc que l'absorption dans l'alcool à 95%.

([3]) Les cétones éthyléniques ont été préparées suivant la méthode classique (condensation des arylaldéhydes avec respectivement l'acétone et l'acétophénone en milieu alcalin) et les cétones acétyléniques soit par action des composés Ar—C≡C—Na sur $(CH_3CO)_2O$ soit par oxydation des alcools correspondants, eux-mêmes obtenus par addition des Ar—C≡C—MgBr aux aldéhydes correspondants.

([4]) Les chiffres romains et arabes des parenthèses indiquent respectivement les numéros des figures et des courbes.

MINÉRALOGIE. — *Sur la formation de berlinite par voie thermique à partir de phosphate neutre d'aluminium précipité*. Note de M. **JEAN PAPAILHAU**, transmise par M. Charles Mauguin.

Par action de FLi utilisé comme minéralisateur, on obtient le phosphoquartz (berlinite) sous forme microcristalline en chauffant PO_4Al précipité, à une température minimum de 550°C environ. Le passage du PO_4Al amorphe au phosphoquartz ainsi que le passage du phosphoquartz à la phosphotridymite se font par l'intermédiaire de la phosphocristobalite.

Poursuivant notre étude de la cristallisation de PO_4Al précipité en présence de minéralisateurs ([1]), nous avons étudié par les mêmes méthodes, analyse thermique différentielle (A. T. D.) et contrôle par rayons X, l'action du carbonate et du fluorure de lithium.

Ici encore, l'addition progressive de minéralisateur déplace vers les basses températures le crochet exothermique de cristallisation des courbes d'A. T. D.; au-dessus d'un certain taux, une nouvelle addition de minéralisateur est pratiquement inefficace. D'autre part, les transformations d'une variété allotropique en l'autre, très lentes, ne sont pas visibles à l'A. T. D.

Avec CO_3Li_2, on obtient à 1000°C un mélange contenant essentiellement de la phosphocristobalite et d'autant plus de phosphotridymite que le taux de CO_3Li_2 est plus grand (avec 3% de CO_3Li_2, les raies de la phosphotridymite sont déjà très nettement visibles sur le diagramme de poudre réalisé avec

le produit porté à 1 000°C par A.T.D.). PO_4Al cristallise d'abord en phosphocristobalite et se transforme ensuite en phosphotridymite, variété stable d'après Beck à partir de 815 ± 4°C, mais la vitesse de transformation n'est pas assez grande pour que, pendant la durée normale d'une A.T.D. (80 mn environ), l'évolution soit totale. Pour les fortes teneurs, il y a en outre, formation de PO_4Li_3 : à partir de 5 % environ de CO_3Li_2, les raies de ce phosphate apparaissent sur les diagrammes de rayons X.

Avec FLi, on peut obtenir le phosphoquartz, stable jusqu'à une température de 815 ± 4°C. Les diagrammes réalisés avec le produit de l'A.T.D. à 1 000°C montrent que, pour les faibles taux de FLi (au-dessous de 2 % environ) on a seulement de la phosphocristobalite. Pour des taux supérieurs, le phosphoquartz apparaît à côté de la phosphocristobalite et la quantité formée durant une A.T.D. augmente avec le taux de minéralisateur. Dès qu'on dépasse 7 % FLi environ, apparaît, en outre, la phosphotridymite.

L'examen aux rayons X du produit d'A.T.D. arrêtée immédiatement après le crochet de cristallisation, montre seulement une amorce de cristallisation en phosphocristobalite. Le passage de PO_4Al amorphe au phosphoquartz se fait donc par l'intermédiaire de la phosphocristobalite. Entre la température de fin du crochet de cristallisation et 815 ± 4°C, la proportion de phosphoquartz formé au cours d'une A.T.D. croît, d'une part, avec la température, d'autre part avec le taux de FLi. Dès qu'on atteint 5 % environ de minéralisateur, la présence de phosphocristobalite dans un produit d'A.T.D. arrêtée à la limite du domaine de stabilité du phosphoquartz est inappréciable par contrôle aux rayons X. La température de recristallisation ne tombe jamais au-dessous de 550°C quel que soit le taux de FLi.

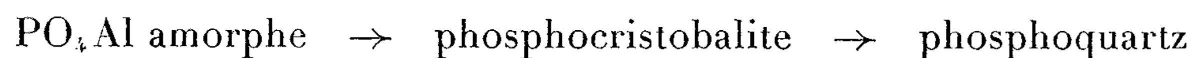
De 815 ± 4°C à 1 025 ± 50°C, la forme stable est la phosphotridymite. Au cours de l'A.T.D., entre 815 ± 4°C et 1 000°C, le phosphoquartz formé à des températures inférieures se transforme d'abord en phosphocristobalite. Dans les échantillons contenant un peu de FLi (moins de 2 %), le phosphoquartz formé avant 815 ± 4°C, mêlé à une proportion élevée de phosphocristobalite, se transforme entièrement. Pour des taux plus importants de FLi, le phosphoquartz est plus abondant et une partie, croissante avec le taux de FLi, ne peut se transformer avant 1 000°C. Enfin, à partir de 7 %, la phosphotridymite apparaît à son tour par transformation de la phosphocristobalite; les trois espèces peuvent coexister.

Au voisinage de la température du crochet de cristallisation, les vitesses de transformation sont très faibles. Ainsi, un mélange PO_4Al — 2 % FLi chauffé pendant 110 h à 600°C donne un diagramme de poudre sensiblement identique à celui du même produit amené à 600°C par A.T.D. (phosphocristobalite mal cristallisée). De même, un mélange PO_4Al — 5 % FLi s'est montré identique au même produit maintenu pendant 190 h à cette température (berlinite bien cristallisée).

Les vitesses de transformations en présence de minéralisateur sont notablement accrues par élévation suffisante de la température. C'est ainsi que, à 800°C, avec 5 % FLi, la phosphocristobalite se transforme progressivement en phosphoquartz, tandis que, pour des températures extérieures à son domaine de stabilité, le phosphoquartz se transforme en phosphocristobalite qui, à son tour, évolue vers la phosphotridymite. Par contre, comme pour la silice, en l'absence de minéralisateur, le phosphoquartz reste volontiers en équilibre métastable à des températures supérieures à son domaine de stabilité et d'une variété à l'autre, les transformations sont lentes et difficiles.

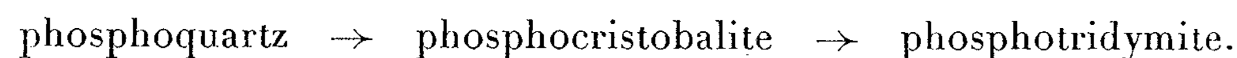
L'examen au microscope de la berlinite obtenue montre qu'elle est formée d'agrégats de microcristaux sur lesquels il n'est pas possible de faire des mesures optiques précises : le seul moyen d'investigation commode reste les rayons X. Les diagrammes de poudre ont été réalisés en utilisant le rayonnement filtré K_α d'une anticathode de cuivre (temps de pose : 1 h). Les intervalles réticulaires obtenus sont identiques à ceux donnés par Huttenlocher (²); il en est de même des indices de réfraction mesurée par immersion sous le microscope. Nous avons trouvé que la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ du phosphoquartz, observée à l'A. T. D., est sensiblement la même que celle du quartz (573° C), mais est nettement plus basse que celle qu'indique Beck (586 $\pm$ 2° C) (précision de nos mesures : $+$ 4° C).

En conclusion, nous retiendrons les propriétés particulières de FLi qui est le seul minéralisateur nous ayant permis d'obtenir le phosphoquartz. Avec CO_3Li_2, la vitesse de transformation à partir de la phosphocristobalite n'est pas assez grande pour que le phosphoquartz ait le temps de se former avant sa température limite de stabilité dans les conditions de l'A. T. D. Aux températures supérieures, seule la phosphotridymite, variété stable, peut apparaître. FLi, au contraire, accélère suffisamment la transformation pour que le phosphoquartz prenne naissance à des températures comprises dans son domaine de stabilité. Puis le phosphoquartz se transforme en phosphotridymite par l'intermédiaire de la phosphocristobalite, qui apparaît ainsi, dans le cas le plus général, à deux stades différents comme le montrent les schémas suivants :



PO_4Al amorphe $\rightarrow$ phosphocristobalite $\rightarrow$ phosphoquartz

et



phosphoquartz $\rightarrow$ phosphocristobalite $\rightarrow$ phosphotridymite.

(¹) J. Papailhau, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2336.

(²) *Zeitsch. für Kristall.*, 90, 1935, p. 508-516.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Phénomènes de transferts littoraux le long de la côte catalane.* Note de Mme **Christiane Duboul-Razavet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La plage fragmentaire qui limite le littoral catalan espagnol est le siège de tranferts littoraux qui ont pour conséquence une lente migration des masses sédimentaires vers le Sud. Mais en raison de la configuration de la côte, ces déplacements sont limités. L'étude minéralogique confirme les observations effectuées sur le terrain.

Depuis la saillie des monts Albères jusqu'au delta de l'Ebre, la plage catalane, à l'inverse de la côte française du golfe du Lion, n'offre aucune continuité.

Le plus souvent, dans les régions granitiques ou calcaires, les lidos apparaissent sous forme d'alluvionnements localisés au fond des baies et aux abords des cours d'eau. Telles sont, par exemple, les criques de la Costa Brava et le golfe de Rosas.

Autour de Barcelone s'étendent par contre de vastes plages, alimentées au Nord par les massifs granitiques et au Sud par les apports sédimentaires du Llobregat; mais l'alluvionnement s'atténue très vite en direction de la province de Tarragone, au contact de la côte dolomitique et calcaire, souvent abrupte.

L'évolution de ces plages dépend, toutes choses égales d'ailleurs, d'un régime météorologique comparable à celui du golfe du Lion, en raison de l'influence qu'il exerce sur l'état de la mer. Mistral et Tramontane dominent, surtout en automne et en hiver; ils créent des houles très obliques à la côte où elles donnent naissance à un actif transfert dirigé vers le Sud. Les vents du large, moins fréquents, provoquent par contre des tempêtes, au cours desquelles la houle portante entraîne un affouillement des pentes sous-marines adjacentes au rivage par dispersion au large et transfert (de direction variable, suivant l'orientation des grèves).

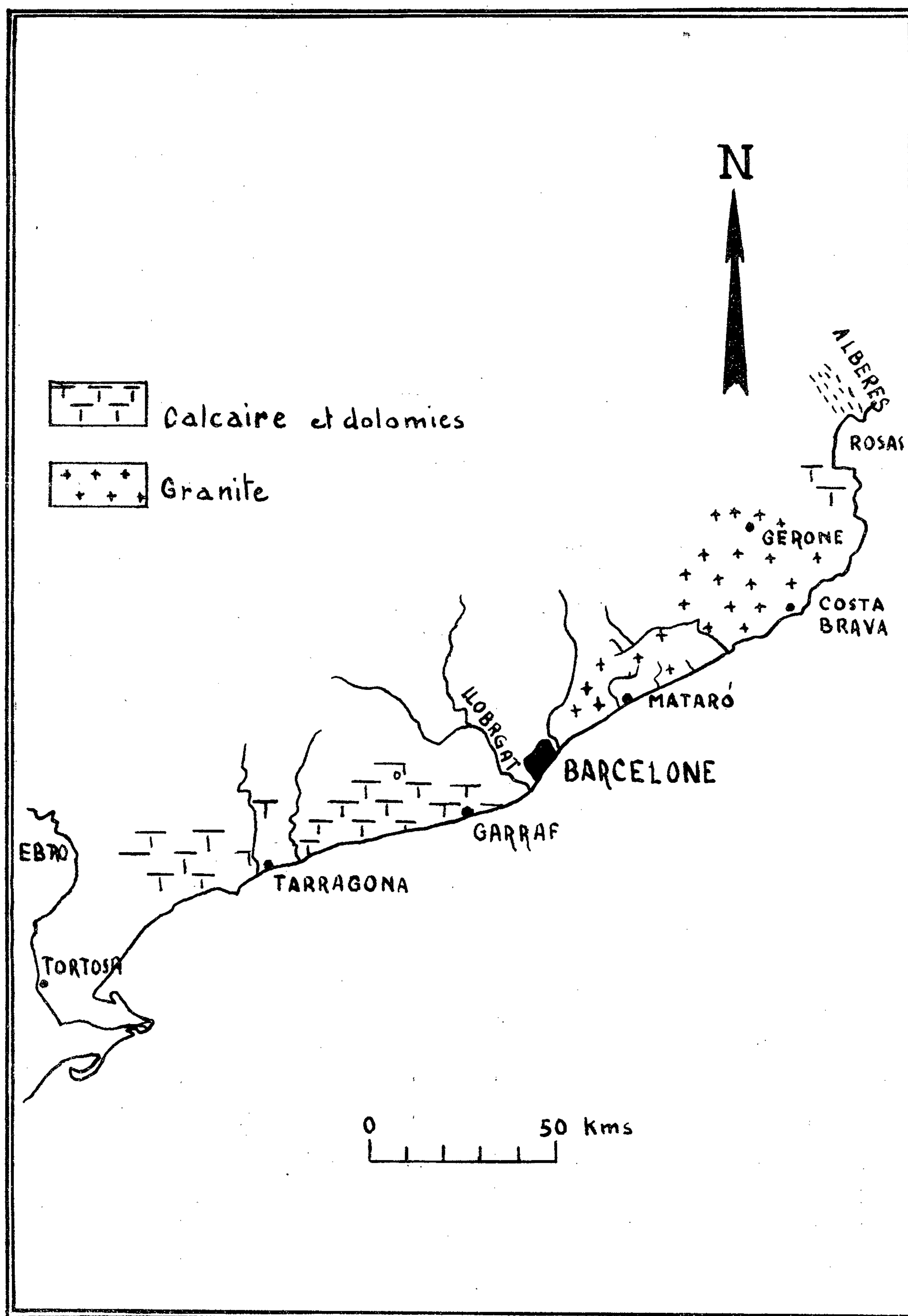
Les divers mécanismes engendrés ont pour conséquences :

1° L'instabilité des rivages directement exposés aux houles, lorsque l'alimentation en sable dépend uniquement des torrents locaux dont le faible apport ne compense plus les pertes par dispersion.

2° La lente migration des masses sédimentaires vers le Sud, mouvement résultant dont l'ampleur demeure limitée par les barrières naturelles que forment les massifs rocheux des Catalanides. Ils isolent entre eux des secteurs de plage bien individualisés, qui évoluent indépendamment les uns des autres malgré ces caractères communs.

En effet, d'une façon générale, les côtes meubles reculent au Nord des zones d'apports sédimentaires (en amont du transit) et progressent au Sud

de ces mêmes zones. Le delta du Llobregat, dans la plaine de Barcelone, offre un exemple typique de ce mode d'évolution.



Dans la province de Tarragone, la morphologie des grèves du delta de l'Ebre résulte du même type de transfert sédimentaire. Les longues plages

de sable (plus de 20 km) dessinent aux extrémités deux grands cordons littoraux en voie d'accroissement, de direction opposée. Cependant la flèche méridionale, le « Trabucador », est beaucoup plus vaste que la flèche septentrionale, « le Fangar », pourtant plus proche de l'embouchure principale du fleuve.

L'étude des minéraux lourds de la côte catalane confirme encore l'importance du transit sédimentaire que subit le matériel meuble des plages sous l'action des vents dominants (Mistral et Tramontane). Contre les Monts Albères, le golfe de Rosas relativement abrité, reçoit, par l'intermédiaire de plusieurs cours d'eau, des matériaux d'origine surtout pyrénéenne. Les sables des plages proviennent des massifs septentrionaux voisins et se caractérisent par leur grande richesse en minéraux lourds où abondent : andalousite, augite, hornblende, grenat. Cette répartition minéralogique s'étend au Sud dans le petit delta du Ter sans changement notable malgré l'existence d'un petit massif calcaire, mais les sédiments ne franchissent pas la barrière que constitue la région granitique de la Costa Brava et jusqu'au voisinage de Barcelone, les sables de plus en plus fins vers le Sud proviennent exclusivement de l'érosion de ces granites pauvres en éléments lourds : grenat, rutile, zircon.

La rivière Llobregat, par contre, pousse à la mer une grande variété de minéraux arrachés aux diverses formations catalanes qu'il traverse d'Ouest en Est. Parmi eux : tourmaline, hornblende, staurotide, grenat, disthène et sphène viennent enrichir les sables des plages et des dunes du Sud de la plaine. Ce groupe d'éléments lourds n'atteint que très difficilement la crique de Garraf sur la côte rocheuse dolomitique bordant le delta et ne semble pas franchir cette limite méridionale.

De même les sédiments charriés par l'Ebre, malgré l'abondance et la diversité des espèces minérales (épidote, staurotide, disthène dominants), ne subissent pas de transferts d'une grande ampleur le long du littoral.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur les facteurs de répartition des sédiments sur le plateau continental algérien.* Note de M. **André Rosfelder**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux groupes de facteurs, les uns d'origine marine, les autres d'origine continentale, interviennent ensemble dans la répartition des sédiments sur le plateau continental algérien. Sous ces actions hétérogènes et concurrentes, la surface sédimentaire du plateau offre une physionomie complexe qui exprime son état de transition.

L'allure morphologique du plateau et du rebord continental algérien, le style de leur sédimentation et la géologie des régions côtières limitrophes s'accordent assez étroitement pour diviser la marge continentale algérienne

en six régions : la région de Nemours, la région oranaise, la région nord-chélifienne, la région algéroise, la région kabyle, la région numidique, la région bônoise ([1]). Ce caractère « compartimenté » du plateau, comme son étroitesse, est la conséquence directe de sa position intermédiaire entre les hauts-reliefs atlasiques et les grands fonds voisins du bassin algéro-baléare, alignés les uns et les autres dans une direction Est-Ouest parallèle à la côte et témoignant d'actions tectoniques puissantes ([2]).

La répartition des sédiments sur le plateau s'opère ainsi sous les influences étroitement combinées de la mer et du continent.

On peut considérer comme facteurs marins : 1° les mouvements de la mer engendrés par le vent, en l'absence de courants de marées; 2° le grand Courant Atlantique; 3° les apports océanogènes (coccolithes, foraminifères, organismes constructeurs, etc.), 4° le relèvement relatif du niveau moyen de la mer, et comme facteurs d'influence continentale : 5° les apports terrigènes des eaux continentales; les matériaux remaniés depuis le littoral ou depuis les affleurements de roches anciennes et ces affleurements eux-mêmes; 7° le dessin du rivage et la morphologie du plateau, dépendances en eux-mêmes du domaine continental.

L'action de la houle à la côte et des courants littoraux de houle n'apparaît essentielle que dans la reprise et la distribution verticale des sédiments le long des côtes régulières et basses, où elle entraîne alors une succession par granulométrie décroissante du sable, du sable vaseux et de la vase. Partout ailleurs, cette action est perturbée par l'intervention des autres facteurs.

Les promontoires, qui sont tous accompagnés d'un plateau plus étroit et réduit à l'état de corniche (sauf dans le cas particulier de la région de Nemours), les petites îles côtières, les hauts-fonds du plateau et les ensellements existant entre ces îles ou ces hauts-fonds et le continent témoignent, par la dénudation des roches et une sédimentation grossière, de l'action conjuguée de la houle et du Courant Atlantique, particulièrement sur leur face Ouest exposée aux vents dominants et à ce grand courant. L'action du Courant Atlantique est d'autre part très nette en Oranie et particulièrement en Baie d'Arzew où il maintient sur la partie externe du plateau, par une langue de cailloutis et de sable, la sédimentation grossière de la Baie d'Oran.

L'existence d'une telle sédimentation dans la partie externe du plateau dans la région oranaise, dans la région bônoise et par endroits dans les autres régions, est à rattacher à l'interprétation qu'en donnent F. P. Shepard, K. O. Emery et H. R. Gould ([3]). Ces auteurs y voient la présence de « matériaux résiduels » (*lags Materials*) correspondant à une position antérieure plus basse du niveau de la mer. Le caractère de « côte à submersion » de la côte algérienne et la présence d'amas de coquilles brisées dans cette sédimentation sont des arguments en faveur de cette conception. Entre les deux explications proposées par ces auteurs, celle d'un manteau de vase se développant sur les

matériaux résiduels et celle d'une redistribution par les courants de ces matériaux en vase et en concentré de sable, l'allure de la répartition des sédiments en Baie d'Arzew et en Baie de Bône où le manteau de vase est en relation apparente avec les apports du Chéliff et de la Seybouse ainsi que l'importance même de l'apport terrigène depuis le début du surcreusement post-néolitique ([4]) nous font pencher vers la première explication.

Les apports terrigènes sont très faibles en Oranie où les oueds, rares et de peu d'importance, lessivent des formations côtières sablonneuses plio-quaternaires. Mais le long des littoraux nord-chelifien et kabile, le lessivage des marnes secondaires et tertiaires par une multitude d'oueds côtiers intermittents nourissent une sédimentation vaseuse. Les rivières principales (Oued-Kiss, Tafna, Chelif, Mazafran, Harrach, Isser, Sebaou, Soummam, Oued-el-Kébir, Seybouse) ont leurs zones d'influence d'importance variable suivant leur débit solide, la bathymétrie et le régime océanographique du plateau où elles s'ouvrent. Les apports restent cantonnés entre les principaux promontoires et nous n'assistons pas en Algérie, comme sur le littoral atlantique français par exemple, à une large distribution des apports à partir d'un nombre restreint de provinces distributrices.

Il faut noter que les apports terrigènes interviennent, soit en se déposant directement, soit en nourrissant par leurs argiles ou leurs sels dissous des dépôts d'allure océanogène et qui passent en certain cas par des intermédiaires biologiques (exemple des coccolithes).

La destruction des grandes formations sablonneuses plio-quaternaires d'Oranie, les affleurements sur le plateau de formations anciennes (gneiss immergés de La Pérouse et de la Pointe-Pescade, andésite du Banc de Matifou, crétacé des abords de l'Ile-Plane, grès tyrrhénien d'Oranie ou de Castiglione, formations de « broundo » des régions de Bone-La Calle, etc.) et les produits de la destruction sur place de ces affleurements interviennent dans la sédimentation. Tous les stades de leur évolution se trouvent représentés depuis la formation en place à la formation altérée, et depuis la destruction de la formation à sa dispersion dans les sédiments actuels. Ces matériaux remaniés supposent en certains cas l'existence d'un niveau moyen relatif de la mer plus bas que le niveau actuel et rejoignent le groupe des « matériaux résiduels » que nous avons abordé plus haut.

Enfin la morphologie guide la sédimentation par l'existence de dépressions soumises à l'envasement (Baie d'Arzew, Golfe de Bone), de hauts fonds dénudés ou supports d'édifications corraligènes, et par ses effets de réfraction de la houle.

La répartition superficielle des sédiments algériens nous éloigne de la simplicité habituelle des formations néritiques anciennes. Mais on peut comparer sa complexité à celle, par exemple, de la Mer du Nord, des côtes pacifiques de États-Unis, des côtes d'Extrême-Orient ou du littoral français de la Méditer-

ranée, pour admettre qu'il ne représente pas dans la nature actuelle un cas particulier.

Un état proche de la stabilité serait peu probable au regard d'une telle hétérogénéité de facteurs. Outre les modifications climatiques post-néolithiques, nous savons par les travaux de différents auteurs sur la géologie du littoral algérien et en particulier sur les mouvements quaternaires (5) que ce littoral a subi et subit encore des déformations importantes. Nous devons donc considérer qu'en dressant aujourd'hui la carte des faciès sur le plateau continental algérien, nous fixons en instantané un visage en évolution.

Nous insisterons, pour conclure, d'une part sur l'influence continentale trop souvent négligée au profit des actions marines et, d'autre part, sur la notion d'une sédimentation littorale en état de transition qui nous incite à ne pas rejeter trop hâtivement le schéma classique de la succession des faciès par granulométrie et caractère détritique décroissant, dont la géologie des périodes passées nous offre tant d'exemples et qui retrouve toute sa valeur dès que l'égalisation des facteurs, la diminution de leur nombre et la généralisation de leurs effets annoncent un retour à un état plus stable.

(1) A. Rosfelder, *Serv. Carte Géol. Algérie, Trav. Coll.*, 1954, p. 57-106.
(2) J. Bourcart et L. Glangeaud, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 4, 1955, p. 751-772.
(3) *Allan Hancock Found. Publ.*, n° 9, 1949.
(4) J. Boulaine, *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. du Nord*, 1953, p. 235; et *Terres et Eaux* supp. scient., n° 2, p. 25-65.
(5) R. Laffitte, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 372; et Y. Gourinard, *C. R. Congrès Géol., Int.*, 1952, fasc. 9, p. 21-38.

PALÉONTOLOGIE. — *Une anomalie échinologique nouvelle.*

Note de Mlle **Roseline de Saint-Seine**, présentée par M. Pierre Pruvost.

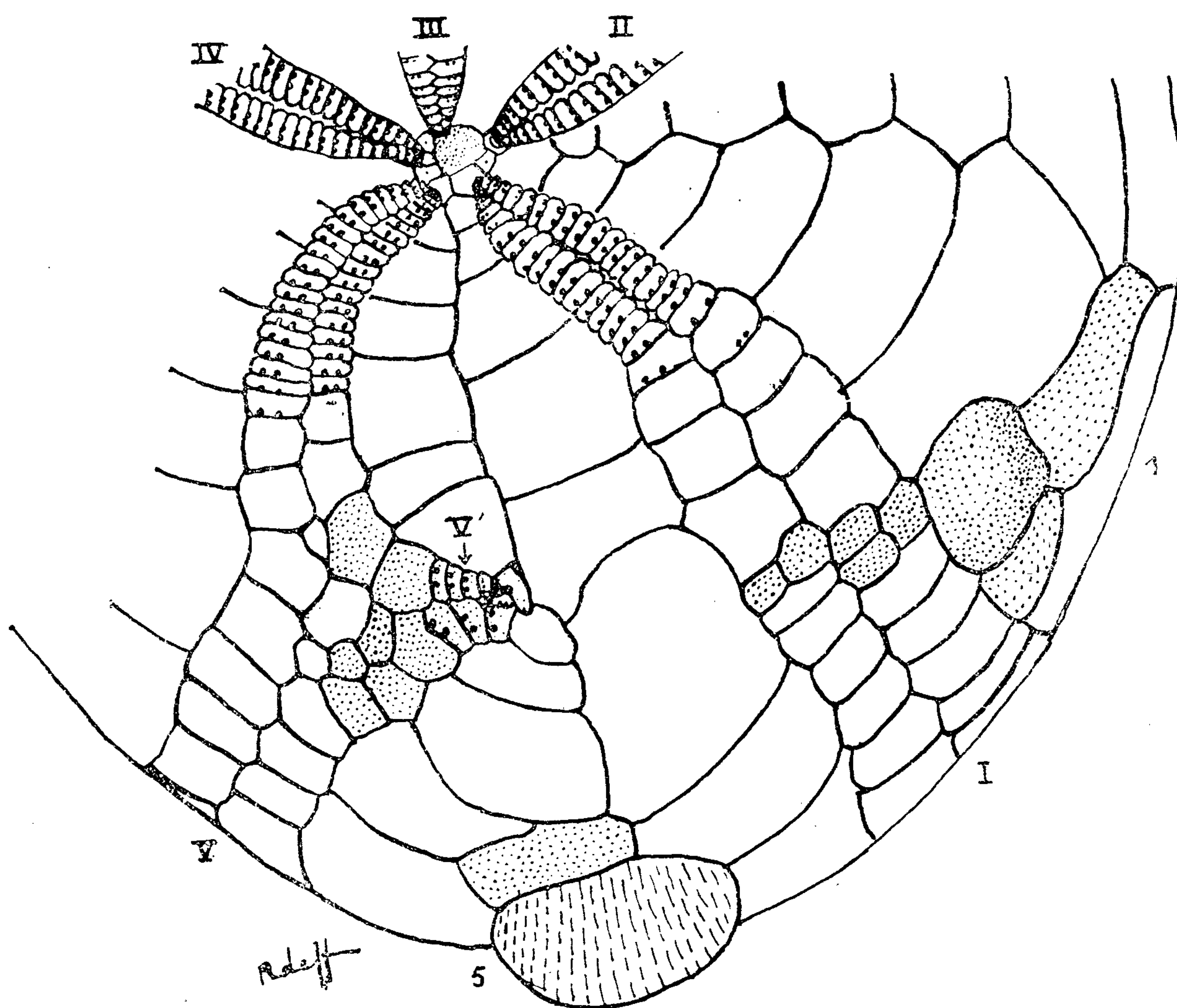
L'auteur décrit un *Micraster* hexamère dont un ambulacre se dédouble par bourgeonnement latéral, faisant intrusion dans l'interradius voisin.

Les collections du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Paris possèdent un *Micraster coranguinum* hexamère, d'un type qui ne paraît pas avoir été signalé jusqu'ici.

La région antérieure de ce test est normale; mais ses ambulacres V et I (1) et ses interambulacres 5 et 1 présentent, à des degrés divers, des anomalies.

L'AM V bourgeonne latéralement un AM surnuméraire V′ qui fait intrusion entre les plaques de l'IA 1 adjacent. Certaines plaques de l'AM V sont atrophiées, mais toutes existent, et cet AM se termine par un pétale normal, un peu plus court que son symétrique de l'AM I. Les plaques surnuméraires formant l'AM V′, ou communes à V et V′, consistent en

sept plaques sans pores, huit plaques porifères formant un court pétale, six ou sept très petites plaques (probablement des porifères atrophiées par compression), enfin une radiale normalement constituée pourvue d'un pore oculaire.



Micraster coranguinum Klein de Gravesend. Coll. Lambert, n° 1005. × 2,5. Labor. de Géologie de la Faculté des Sciences de Paris.

En pointillé : plaques surnuméraires formant AM V ou communes à V et V', plaque anormalement placée de IA 5, plaques subdivisées de AM I et de IA 1. *En traits verticaux :* roche de remplissage du test faisant saillie par l'anus.

Les plaques de l'IA 5 sont atrophiées ou chiffonnées dans le voisinage de l'ambulacre intrusif; celles de sa rangée *a* sont anormalement nombreuses, certaines — sans qu'il soit possible de discerner lesquelles — représentant sans doute des témoins de demi-interambulacres surnuméraires atrophiés adjacents à l'AM V' et induits par sa radiale. Celle-ci, d'ailleurs, est visiblement en voie de dédoublement, coiffée d'une petite plaque interradiale.

L'AM I et l'IA 1 présentent un commencement de division, sans existence visible de radiale inductrice; l'une des plaques de l'IA 1 est anormalement protubérante.

Ce *Micraster coranguinum* présente une *hexamérie partielle.* Mais, alors

que tous les Échinides hexamères décrits ont leurs ambulacres surnuméraires — qu'ils soient ou non issus d'une bifurcation — dirigés vers l'apex et y aboutissant le plus souvent, celui-ci offre un cas, paraissant inconnu, de bourgeonnement latéral d'un ambulacre.

La cause immédiate de l'anomalie fut, sans doute, le dédoublement de la radiale V au cours de la croissance de l'Oursin, la radiale surnuméraire ayant alors induit la formation d'un court ambulacre et de quelques plaques représentant les demi-interambulacres adjacents à celui-ci. Quant aux divisions amorcées à l'AM I et à l'IA 1, en l'absence de toute radiale — phénomène exceptionnel — elles ont peut-être été induites par le bourgeonnement qui se déroulait dans la région symétrique du test.

(1) Le chiffrage indiqué est celui du Lovén.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Le crâne d'enfant néanderthalien du Pech de l'Azé (Dordogne).* Note de M. **Étienne Patte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Trouvé à Carsac par Peyrony, le crâne moustérien du Pech de l'Azé est celui d'un sujet d'un peu moins de 30 mois. Du fait de son âge, il ne présente qu'atténués certains caractères néanderthaliens; ainsi la visière frontale apparaît extrêmement larvée, sans *fossa supraglabellaris*, le front est bien moins fuyant, la voûte moins basse, le basi-occipital moins incliné.

D'autre part, certains traits sont à la fois infantiles et néanderthaliens et peuvent ainsi se trouver exagérés : écaille temporale réduite et extrêmement surbaissée, bosses frontales fugitives, tympanique incomplètement ossifié, apophyse mastoïde réduite, extrême hauteur des orbites, saillie du nez, large branche montante de la mandibule, taurodontisme.

De nombreux traits sont entièrement d'Homme actuel : saillie du nez, avancée de l'occipital en pointe entre pariétal et temporal, ligne mylo-hyoïdienne très marquée, menton bien défini; les muscles petit-oblique et pathétique ne paraissent pas avoir différé de ce qu'ils sont en moyenne.

D'autres traits accusent déjà le type néanderthalien : bosse pariétale peu nette, face très longue, os malaires très effacés, fuyants, prognathisme dépassant celui des enfants actuels (bien que le prognathisme ne soit pas général chez les adultes), infléchissement des apophyses orbitaires externes, bec encéphalique du cerveau, trou sous-orbitaire bas, chute quasi-verticale de la grande aile du sphénoïde jusqu'à l'apophyse ptérygoïde, long processus nasal du frontal, musculature nuchale développée, région goniaque tronquée, empreintes digastriques regardant presque parfaitement vers

le bas, ligne symphysienne antérieure pratiquement rectiligne et légèrement fuyante, bourrelet basal très accusé, insertion des génioglosses dans une *fossula supraspinata*, *planum alveolare*, mucles ptérygoïdien interne probablement très développé.

En rapport avec le faible développement du cerveau antérieur, la voûte sus-orbitaire du frontal est très inclinée et la fente sphénoïdale l'est peu. Caractère archaïque très rare de nos jours, le trou mentonnier s'ouvre vers l'avant comme, en général, chez les Anthropomorphes.

La conservation d'une fosse canine peut être due à l'âge. A noter un *torus palatinus sagittalis*.

Ainsi, comme chez les adultes, il y avait, dans le crâne, mélange de caractères très diversement évolués, certains étant réputés très archaïques.

Quant aux dents, aucune ne présente de caractère simien; cependant la deuxième incisive inférieure présente une saillie distale à mi-hauteur, et sa face buccale montre une saillie submédiane bordée distalement par une gouttière, ce qui se retrouve chez les Anthropomorphes; mais il y a tant de variations que ce n'est pas caractéristique, l'ensemble de cette dent est parfaitement humain.

Caractère de primitivité, et rare de nos jours, il reste une trace de paraconide, comme fondue dans la crête limitant, en avant, le trigonide de la première molaire de lait.

Quelques traits rappellent au moins certains Sinanthropes, mais, aussi, bien des Hommes actuels : incisive supérieure « en pelle » (si fréquente chez les Mongoloïdes), racine relativement peu rétrécie de la première incisive inférieure, canines larges et basses, sillons verticaux sur les flancs des molaires lactéales et permanentes, complication relative des molaires, en particulier, foisonnement de cuspidioles accessoires dans le talonide de la deuxième molaire de lait inférieure, ce qui n'est qu'un caractère de spécialisation se rencontrant dans divers groupes (Ours, Créodontes, certains Dryopithèques, etc.).

Certains traits s'écartent carrément des formes simiennes : la deuxième incisive inférieure fait nettement transition entre incisive centrale et canine, celle-ci étant, d'ailleurs, ultra-humaine, remarquablement basse, à tranchants arrondis, très semblable elle-même à une incisive; la canine supérieure presque aussi longue que large est aussi très humaine et même d'un type extrême; la largeur de la première molaire de lait est très caractéristique (l'on sait que cette dent différencie nettement l'Homme des Anthropomorphes).

Chose assez rare aujourd'hui, mais connue chez les Néanderthaliens (Taubach, Krapina, Châteauneuf-sur-Charente), les racines de la première molaire de lait ne divergent pas, cela peut être dû à un retard de formation de la dent de remplacement.

Le contour ovale très large, s'effilant rapidement vers l'avant, de la deuxième molaire inférieure de lait écarte au maximum des Anthropomorphes et rapproche des fossiles de Gibraltar et de Krapina C ainsi que de modernes (Bushman, etc.); la première molaire supérieure de lait a ses crêtes linguale et buccale divergeant vers l'avant comme à Krapina.

A noter un tubercule de Carabelli très net à la deuxième molaire de lait et indiqué par deux sillons à la première molaire définitive; ce tubercule, très fréquent de nos jours et chez les Néanderthaliens, est infiniment rare chez les Singes.

La molaire supérieure définitive, vierge, porte de vigoureux sillons, découpant presque la *crista obliqua* en tubercules séparés; elle accuse la variabilité au sein de ces Hommes fossiles.

Les cavités pulpaires sont spacieuses, ce qui n'est pas dû seulement à l'âge; elles rappellent celles des dents de La Quina; de plus, les racines convergent légèrement et leur bifurcation est tardive, il y a donc taurodontisme très modéré; fréquent chez les Néanderthaliens où il est parfois extrêmement accusé, le taurodontisme indique spécialisation, non primitivité; avec le degré ici rencontré, il ne manque pas de nos jours.

Ainsi, une fois de plus, une denture très humaine est associée à un squelette à caractères archaïques nombreux.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides organiques des feuilles de* Pelargonium peltatum *et leurs variations en fonction de la durée de l'éclairement.* Note de M[lle] **Jeannine Gyr**, présentée par M. Raoul Combes.

Les acides malique, tartrique, citrique, oxalique, succinique, aconitique ont été caractérisés dans les feuilles de *Pelargonium peltatum*. L'acidité des feuilles diminue fortement à la lumière en raison de la chute importante de la quantité d'acide malique. Le métabolisme de ces feuilles se rapproche donc de celui des feuilles de Crassulacées.

Les feuilles de *Pelargonium peltatum* L. sont très riches en acides organiques. Leur jus de presse a une acidité allant de 3,6 à 5 milliéquivalents et son pH peut atteindre 3,20.

J'ai recherché la nature des acides organiques présents dans ces feuilles. Après fixation et extraction, les extraits sont purifiés par passage sur des colonnes de résines synthétiques échangeurs d'ions. La désalification par passage sur la permutite C_3 permet le dosage de la somme des ions acides libres et des ions salifiés. Ces derniers représentent en moyenne 10 à 20 % des ions acides totaux.

L'analyse chromatographique des extraits purifiés de feuilles a permis l'isolement des acides suivants : acide malique, acide tartrique, acide

citrique, décelés antérieurement dans *Pelargonium sp.* par S. Ranjan et T. Raja Rao [1], et des acides oxalique, succinique et aconitique.

Les acides présents en forte quantité sont les acides malique, tartrique et oxalique. Les autres acides n'existent généralement qu'à l'état de traces. La nature de ces différents acides a été vérifiée par la position des spots sur les chromatogrammes et par les conditions d'élution sur colonne de silice. Les faibles quantités d'acide citrique ont pu être dosées par la méthode de G. W. Pucher, H. B. Vickery et A. J. Wakeman [2].

Cette étude qualitative a été complétée par une étude des variations quantitatives des principaux acides par la méthode de G. Jolchine [3], dans les feuilles soumises à un éclairement prolongé. Seuls les acides malique et tartrique, présents en forte quantité, ont pu ainsi être isolés et dosés avec précision.

Les feuilles sont préalablement éclairées dans une atmosphère dépourvue de CO_2 afin de déterminer la nature des acides dont le carbone est utilisé au cours de la photosynthèse.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus sur des feuilles témoins cueillies le matin (lot I), sur des feuilles soumises à un éclairement naturel de 8 h, complété par une illumination artificielle d'une durée de 17 h à 27° C (lot II), sur des feuilles soumises à un éclairement naturel de 8 h complété par une illumination artificielle d'une durée de 23 h à 27° C (lot III). L'acidité est exprimée en milliéquivalents par gramme de substance sèche.

Variations des teneurs en acides
(exprimées en milliéquivalents par gramme de substance sèche)
des feuilles de Pelargonium peltatum, *en fonction de la durée de l'éclairement.*

Durée de l'éclairement.	Acidité libre.	Acidité totale après désalification.	Acide malique.	Acide tartrique.
I. Témoin..................	4,30	4,80	3,05	0,70
II. 8 h + 17 h...............	2,50	3,30	1,48	0,97
III. 8 h + 23 h...............	1,82	2,48	0,80	0,73

Ces résultats montrent que l'acidité libre et l'acidité totale diminuent à la lumière. La diminution est d'autant plus importante que l'éclairement est plus prolongé. La diminution de l'acidité peut être rapportée en majeure partie à la disparition d'une fraction importante de l'acide malique. Il semble donc que ces feuilles ont un comportement qui se rapproche de celui des feuilles de Crassulacées, bien que leur teneur en acide citrique soit plus faible, et que l'acide isocitrique n'y ait pas été décelé.

(1) *Naturwissenschaften*, 21, 1955, p. 581.
(2) *Indust. Eng. Chem. Anal. Edit.*, 13, 1941, p. 244.
(3) *Bull. Soc. Chim. biol*, 1956 (sous presse).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide α-naphtalène acétique sur la croissance de cultures de* Chlorella pyrenoidosa *Chick*. Note de Mlle **Anne Yvon**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide α-naphtalène acétique aux concentrations 10^{-5} et 10^{-6} stimule la croissance de *Chlorella pyrenoidosa* Chick sans intervenir sur le métabolisme photosynthétique. Il n'agit que lorsque la croissance est lente. En éclairement intense ces concentrations ont une action inhibitrice.

Il est toxique dans tous les cas à la concentration 10^{-4}.

L'action de l'acide α-naphtalène acétique sur la croissance de *Chlorella pyrenoidosa* Chick, souche Lefèvre a été étudiée. H. Tamiya et coll. [1], J. Myers [2], étudiant la croissance de Chlorelles dans des conditions optimales de photosynthèse, pensent que le facteur limitant de la croissance comprend un ensemble de réactions appartenant au métabolisme cellulaire qui peut se dérouler à l'obscurité. Peut-on accélérer ces réactions à l'aide de substances de croissance, dans quelles conditions agissent-elles, quelles sont les incidences sur la photosynthèse ? Telles sont les questions posées.

Différentes expériences ont été effectuées afin de déterminer d'abord les conditions d'action de l'acide α-naphtalène acétique. Les cultures sont faites dans des conditions aseptiques, à température constante (20° C). Elles reçoivent de l'air enrichi en acide carbonique (5 %) et, 12 h par 24 h un éclairement de 10 000 lx. La suspension des cellules et la diffusion de l'acide carbonique sont facilitées par une agitation continue.

Deux milieux sont utilisés. Ils ont les mêmes macroéléments : KNO_3, $MgSO_4 7H_2O$, KH_2PO_4, $FeSO_4 7H_2O$, selon Tamiya. Pour l'un, les microéléments sont fournis par les solutions A_5 et B_6 d'Arnon [3], pour l'autre, par la solution d'Hutner selon Tamiya. La croissance est plus rapide dans ce dernier milieu en raison de la plus grande richesse en microéléments. Différentes quantités d'inoculum sont utilisées pour que les cultures débutent dans la phase de latence de la croissance ou dans la phase exponentielle. La croissance est mesurée par détermination du volume cellulaire après centrifugation d'une partie aliquote, tous les deux ou trois jours.

Parmi les quatre concentrations d'acide α-naphtalène acétique utilisées (10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}) la première est inefficace; 10^{-4} est toxique, inhibe complètement la croissance si l'inoculum est faible et la ralentit si l'inoculum est dense. Seules les concentrations 10^{-5} et 10^{-6} ont une action positive et uniquement dans le cas où la vitesse de la croissance est lente et l'inoculum faible (milieu de Tamiya-Arnon) (*fig.* 1). Ces concentrations n'ont plus d'action quand la croissance est rapide (milieu de Tamiya-Hutner) (*fig.* 2) ou quand les inoculums sont élevés, les cultures débutant alors directement dans la phase exponentielle. L'absence d'action dans ces dernières conditions, ne

peut être attribuée à une insuffisance de lumière qui, par elle-même, limiterait la vitesse de croissance. En effet, en éclairement intense (30 000 lx), aucune action positive des concentrations 10^{-5} et 10^{-6} n'est décelable en présence du milieu Tamiya-Hutner. De plus, avec un inoculum faible, une action inhibitrice, limitée au début de la croissance de la culture, peut être décelée. Cette inhibition peut être rapprochée de celle observée par S. Algeus avec l'acide indol acétique ([4]).

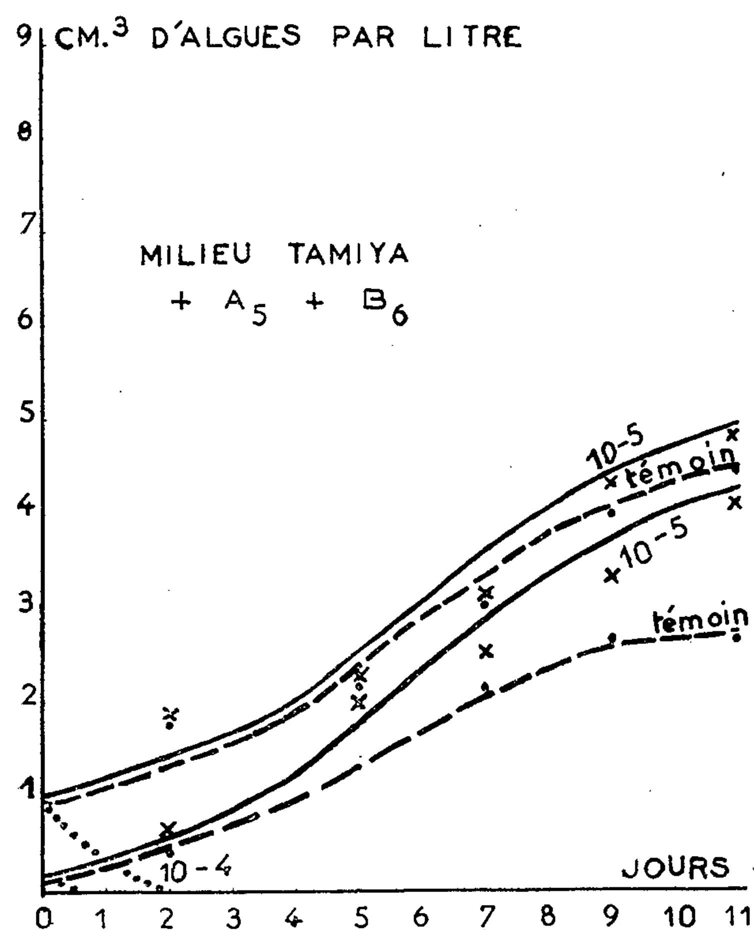


Fig. 1.

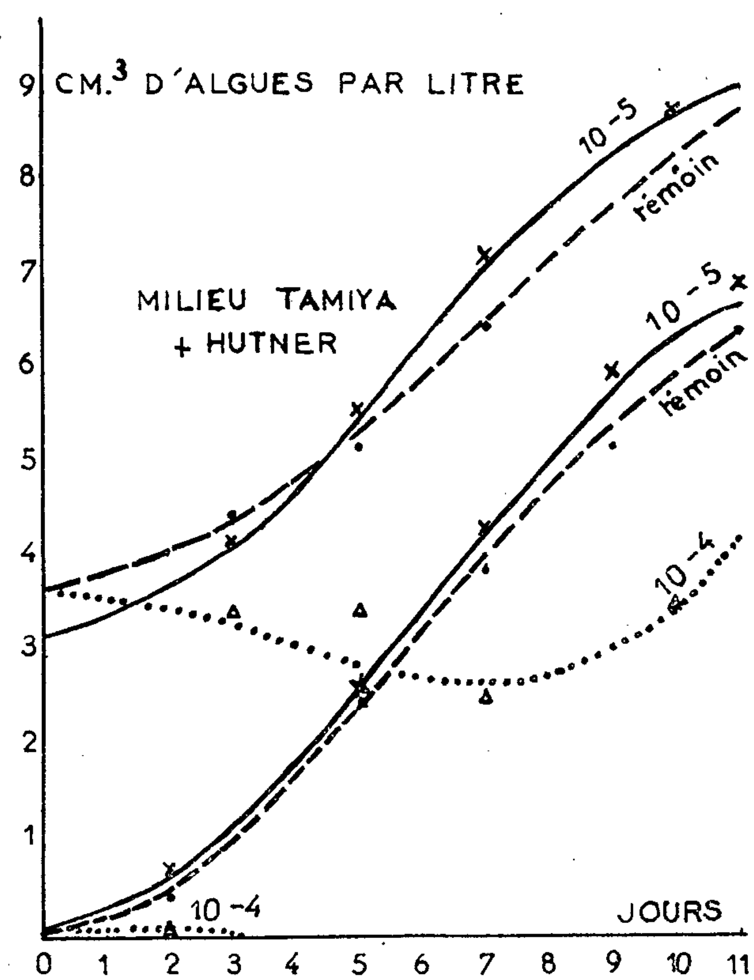


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Action de l'acide α-naphtalène acétique, à différentes concentrations, sur la croissance de cultures de *Chlorella pyrenoidosa* (éclairement, 10 000 lux; température, 20° C).

Les mesures de l'intensité de la photosynthèse, faites selon la méthode de Warburg, montrent que la concentration 10^{-5} ne l'élève pas pour un éclairement de 10 000 lux, correspondant à celui de son action positive sur la croissance.

On peut en conclure que l'action positive de l'acide α-naphtalène acétique est indépendante du mécanisme photosynthétique. Elle est due à une accélération des réactions du métabolisme non directement soumis au facteur lumineux (métabolisme de fond). Son action sur la photosynthèse ne peut être que secondaire, par accroissement du nombre des cellules dans les cultures. Elle est, de plus, faible et ne se manifeste qu'en cas de croissance lente. Elle est nulle lorsque la croissance est rapide, quelle que soit la modalité de l'augmentation de la vitesse de cette dernière.

Enfin, en éclairement intense, l'acide α-naphtalène acétique exerce une

action inhibitrice sur la croissance, et, par voie de conséquence, sur la photosynthèse des cultures.

([1]) *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 23-40.
([2]) Communication au *World Symposium on Solar Energy*, Tucson (Arizona), octobre 1955.
([3]) *Amer. J. Bot.*, 25, 1938, p. 322-325.
([4]) *Botaniska Noticer*, 2, 1946, p. 129-280.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Premières études sur la répartition du potassium, du sodium, du calcium, du magnésium dans la fougère épiphyte* Platycerium stemaria (*Beauv.*) *Desv.* Note de Mme **Yvette Boyer**, présentée par M. Raoul Combes.

Les dosages des éléments minéraux ont porté sur les différents organes de deux corbeilles de *Platycerium*, et leur sol d'épiphytes. Ils ont montré dans les parties vertes la richesse en potassium et magnésium, et la faible accumulation du calcium et du sodium. Les teneurs respectives sont inversées dans leur sol. C'est donc la nutrition en potassium et en magnésium qui pose des problèmes pour ces plantes.

Deux corbeilles de *Platycerium stemaria* (Beauv.) Desv. ont été récoltées en début de saison sèche, sur un Cocotier âgé, dans une plantation au bord de la lagune d'Abidjan (Côte-d'Ivoire).

L'une d'elles comprenait six *Platycerium*, tous au même stade, comportant des frondes pendantes vertes sans fructification, et des coques desséchées. L'observation de cette corbeille en serre, durant un mois, indiqua que les frondes pendantes avaient terminé leur développement, alors que de très jeunes coques faisaient leur apparition; celles ayant atteint leur taille définitive étaient desséchées à l'arrivée des échantillons en France; les plus anciennes étaient en partie nécrosées.

L'autre corbeille présentait des frondes pendantes jaunissant, une coque verte qui atteignait en grandeur la moitié des coques desséchées : cette corbeille était donc à un stade physiologique différent.

Chaque coque comprend deux parties :

1° La moitié supérieure, exposée à l'air sur ses deux faces, mince, parcheminée à l'état sec, avec des nervures très en relief; elle a un rôle collecteur par sa forme et sa position;

2° La moitié inférieure, très épaisse (1 à 4 mm selon l'endroit), avec des nervures apparaissant en creux à la face externe, faiblement en relief à la face interne. Des racines, qui explorent l'espace compris entre deux coques, prennent naissance à partir de certaines nervures. Cette partie de la coque, appliquée au support, est un réceptacle pour le sol et ses solutions.

Prélèvements. — Les analyses ont porté sur les différents constituants des deux corbeilles :

Corbeille 1 : *frondes vertes* entières, *coques desséchées* divisées en trois lots, des plus jeunes aux plus âgées (lot n° 1 : coques entières; lot n° 2 : coques dont la moitié supérieure est réduite aux nervures seules; lot n° 3 : coques dont il ne reste que la partie inférieure), *contenu de la corbeille* passé au tamis n° 100 (norme internationale), ce qui permet de séparer le sol d'épiphytes s.st. et un refus de tamis composé de fragments de coques et de débris grossiers étroitement mêlés au « chevelu » radiculaire.

Corbeille 2 : une *fronde jaunissant*, une *coque verte en voie de croissance* et une *coque desséchée entière*.

Les dosages spectrophotométriques et volumétriques ont été faits à partir des cendres végétales et, pour le sol, à partir des solutions issues d'attaques nitriques à chaud. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-joint.

	Substance sèche totale (g).	Cendres % subs. sèche.	K % subs. sèche.	K total (mg).	Na % subs. sèche.	Na total (mg).	Ca % subs. sèche.	Ca total (mg).	Mg % subs. sèche.	Mg total (mg).
Corbeille 1 :										
Frondes vertes...	4,00	8,92	3,23	129,2	0,23	9,2	0,56	22,4	0,68	27,2
Coques 1........	12,60	3,15	0,49	101,7	0,23	28,9	0,93	117,2	0,35	44,1
» 2........	8,30	3,26	0,24	19,9	0,09	0,7	0,89	73,9	0,22	18,2
» 3........	4,25	3,24	0,27	11,5	0,09	0,4	0,79	33,6	0,24	10,2
Refus de tamis....	–	–	0,30	–	0,61	–	0,80	–	0,31	–
Sol (s. st.).......	–	–	0,32	–	0,43	–	0,48	–	0,40	–
Corbeille 2 :										
Fronde jaune.....	–	7,20	1,91	–	0,60	–	0,47	–	0,54	–
Coque verte.....	–	12,05	5,35	–	0,24	–	0,48	–	1,75	–
» sèche.....	–	3,14	0,40	–	0,24	–	0,80	–	0,28	–

Ces chiffres représentent les moyennes de trois dosages par prélèvement.

Les résultats concernant la corbeille 1 nous permettent d'établir les rapports suivants :

$$\frac{\text{Poids sec total des organes verts}}{\text{Poids sec total des coques}} = \frac{P}{P'} = 0,16,$$

$$\frac{\text{Potassium total des organes verts}}{\text{Potassium total des coques}} = \frac{p}{p'} = 0,97,$$

$$\frac{\text{Calcium total des organes verts}}{\text{Calcium total des coques}} = \frac{c}{c'} = 0,10,$$

$$\frac{\text{Magnésium total des organes verts}}{\text{Magnésium total des coques}} = \frac{m}{m'} = 0,37.$$

On peut en tirer les conclusions ci-dessous :

Potassium. — Les pourcentages aux différents niveaux et les rapports P/P′ et p/p' indiquent une accumulation de cet élément dans les organes verts. Pour la corbeille 1, les coques des lots 2 et 3, et les deux fractions de sol ont des teneurs de même ordre, qui pourraient représenter une partie non mobilisable du potassium.

Sodium. — Le refus de tamis et le sol proprement dit ont des teneurs relativement élevées en sodium, de même que la fronde jaune. Ces teneurs coïncident d'ailleurs avec une pauvreté relative en d'autres éléments : potassium, magnésium, dans ces mêmes prélèvements. Cette coïncidence n'existe pas dans les autres prélèvements.

Calcium. — Cet élément est surtout stocké dans les coques et le refus de tamis, comme l'indiquent à la fois les pourcentages et le rapport c/c'.

Magnésium. — L'accumulation dans les organes verts est ici moins intense que dans le cas du potassium ($m/m' = 0,37$).

Notons par ailleurs : des essais de culture en milieu minéral carencé nous ont montré que la germination des spores de *Platycerium* est gênée par les carences potassiques et magnésiennes, mais insensible au manque de calcium et sodium.

Conclusion. — 1° En considérant le sol de l'épiphyte comme une résultante des apports minéraux du milieu ambiant et de la corbeille elle-même, et de l'exportation par les organes verts (chute des frondes après la production des spores) les éléments en excès sont le sodium et le calcium; le ravitaillement de la plante en potassium et en magnésium paraît plus critique.

2° Comme dans les Phanérogames, il y a antagonisme entre le calcium et le magnésium (faibles teneurs en calcium correspondant aux fortes teneurs en magnésium, et inversement).

3° Selon l'état physiologique, la répartition des éléments minéraux dans la plante est différente.

BOTANIQUE. — *Le point végétatif de* Nicotiana Tabacum *L. aux diverses phases de son développement.* Note de Mlle **Janine Bonnand**, présentée par M. Roger Heim.

L'apex de *Nicotiana Tabacum* L. ne présente un corpus que lorsqu'il a formé quatre ou cinq premières feuilles. C'est lorsque la plante est en rosette que se précise la zonation du point végétatif. Le passage à la phase d'élongation est marqué par une dédifférenciation et un regain d'activité importants du méristème médullaire et des tissus corticaux.

Le point végétatif de *Nicotiana Tabacum* L., plante qui fait l'objet de beaucoup de recherches physiologiques, est encore très imparfaitement

connu. Les travaux de A. Fardy, D. Schwartz et J. Cuzin ont pourtant rendu très vraisemblable que la zone qu'ils ont décrite sous les noms de *méristème latéral*, puis d'*anneau méristématique* correspond en réalité à l'*anneau initial* défini antérieurement par L. Plantefol chez diverses Dicotylédones. Mais les autres parties du point végétatif, indiquées seulement comme *méristème central*, n'ont pas été envisagées dans leur zonation et dans leur fonctionnement complexe.

1. Lors de la germination, au moment où s'épanouissent les cotylédons, le point végétatif de *Nicotiana Tabacum* L. (variété White Barley), très rudimentaire, est constitué par un petit massif de cellules présentant un état méristématique uniforme. L'ensemble figure une aire plane ou très légèrement convexe; en coupe transversale le scalp n'est jamais indépendant; il apparaît soudé aux jeunes primordiums. On peut distinguer deux assises cellulaires *tunicales*; elles sont constituées de cellules largement vacuolisées; le cytoplasme y est peu abondant, les noyaux sphériques renferment deux à trois petits nucléoles (diamètre : 1,5 à 2 μ). Immédiatement sous cette tunica, se localise le *méristème médullaire.* Il est réduit, à ce stade, à deux ou trois rangées de cellules prismatiques à grande vacuole unique, disposées en files longitudinales.

A un stade plus avancé (4-6 feuilles), entre la tunica et le méristème médullaire s'intercale un massif de cellules isodiamétriques constituant le *corpus.* Il contraste avec la région latérale dont les cellules présentent une coloration plus intense. A ce stade, on peut en effet distinguer, comme l'ont fait A. Fardy, D. Schwartz et J. Cuzin, deux territoires :

— l'un, latéral, constitue l'*anneau initial* de L. Plantefol; l'activité mitotique y est intense;

— l'autre, central, où l'activité mitotique est presque nulle.

Ce territoire central est formé par le corpus et la partie axiale de la tunica. A sa base, de rares divisions périclines fournissent quelques cellules au méristème médullaire. Cette zonation se précise au fur et à mesure de l'édification des feuilles. C'est au stade de 15 feuilles qu'elle semble la plus marquée. En même temps, l'aire apicale s'accroît considérablement par cloisonnements anticlines dans les régions latérales des assises tunicales et du corpus. Sa taille, qui est de 70 μ à l'épanouissement des cotylédons, atteint 220 à 230 μ au stade de 15 feuilles et 260 μ à la fin de la phase végétative.

2. L'étude de l'élongation de la tige lors du développement végétatif de *Nicotiana Tabacum* L. permet de mettre en évidence deux phases : 1° la phase *rosette* durant laquelle l'allongement de la tige est pratiquement nul. Elle correspond à l'édification des 15 premières feuilles; 2° la phase d'*élongation* qui dure non seulement jusqu'à la fin de la période végétative (30-33 feuilles), mais se poursuit encore ensuite jusqu'à la floraison.

Le passage d'une phase à l'autre s'accompagne d'une *dédifférenciation* et d'un regain d'activité importants dans l'ensemble de l'apex, principalement au niveau du méristème médullaire et des tissus corticaux.

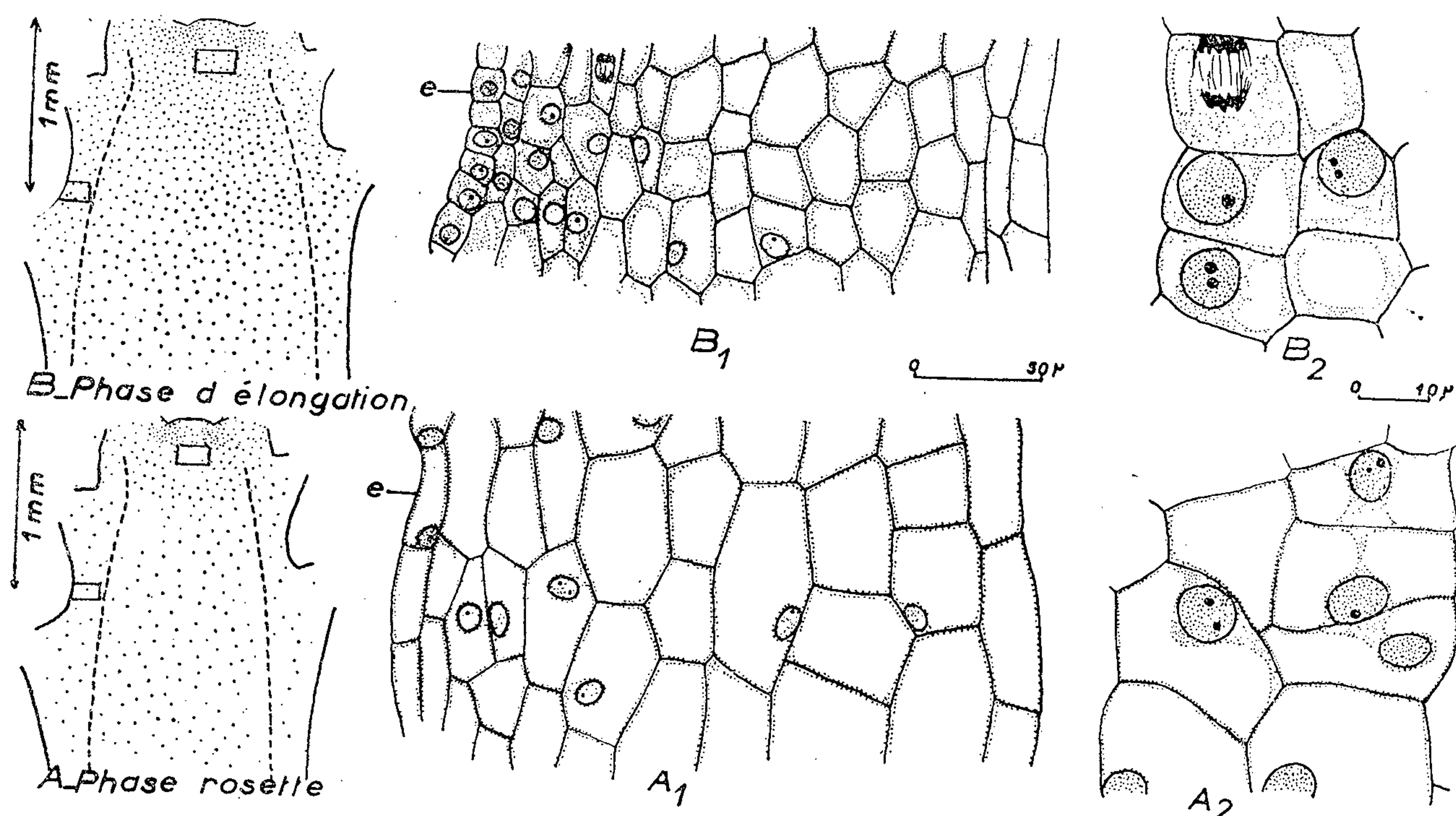


Fig. A. — Schéma du point végétatif de la plante en rosette, montrant la localisation des tissus étudiés en A_1 et A_2.

Fig. A_1. — Portion de l'écorce prise à 1 mm de la surface de l'apex. *e*, épiderme.

Fig. A_2. — Méristème médullaire.

Fig. B. — Schéma du point végétatif de la plante en cours d'élongation.

Fig. B_1. — Portion de l'écorce prise à 1 mm de la surface de l'apex.

Fig. B_2. — Méristème médullaire.

On voit l'opposition des caractères présentés en A_1 et B_1 dans l'écorce, en A_2 et B_2 dans le méristème médullaire.

En effet, dans la plante à l'état de rosette, les cellules du méristème médullaire ne présentent que faiblement les caractères de cellules méristématiques; on voit de grandes cellules à cytoplasme pariétal et vacuole unique occupant la presque totalité du volume cellulaire. Le noyau, sphérique ou subsphérique, appliqué contre la paroi, renferme un, deux ou trois petits nucléoles (diamètre : 1,5 à 2 μ).

Au moment où commence l'allongement (18-20 feuilles), il se produit une dédifférenciation marquée au niveau de ce méristème. L'activité mitotique, presque nulle durant toute la phase rosette, y devient intense. Les cellules se font plus courtes et plus étroites, le noyau plus volumineux; les nucléoles grossissent (diamètre : 2,5 à 3 μ) et le cytoplasme, plus abondant, renferme deux à trois petites vacuoles (*fig.* A_2 et B_2).

On remarque que la dédifférenciation qui envahit le méristème médullaire semble également affecter les cellules du corpus, dédifférenciation

principalement marquée par une réduction importante des vacuoles. Le contraste entre la partie centrale et l'anneau initial reste cependant évident jusqu'au stade préfloral, au moment où les premières mitoses apparaissent dans la partie apicale axiale du point végétatif (30-33 feuilles).

Les tissus corticaux subissent une évolution parallèle : réduction importante de la taille des cellules de l'écorce et surtout de celles de l'épiderme (*fig.* A_1 et B_1), et sans doute dédifférenciation corrélative.

Chez une plante en rosette et chez une plante en cours d'allongement, les entre-nœuds des feuilles les plus jeunes ont des hauteurs identiques. Or ils subiront des allongements différents. D'autre part, sur une plante en voie d'allongement, un entre-nœud nouvellement formé possède des cellules plus petites; elles sont donc plus nombreuses. Ainsi, dès sa formation, l'entre-nœud qui doit subir un très grand allongement comporte un stock de cellules plus important.

BOTANIQUE. — *Les poils pluricellulaires de* Polygonum Fagopyrum *L.* Note de Mlle **Yvonne Jacquety**, présentée par M. Raoul Combes.

Les poils pluricellulaires de *Polygonum Fagopyrum* L. localisés sur la face interne des gaines et des ochréas sont d'origine épidermique. La formation débute par une dédifférenciation, suivie d'une mitose à direction anticline. La prolifération cellulaire se fait d'abord par des divisions transversales de la cellule apicale. Enfin des divisions longitudinales et un allongement cellulaire donnent la forme définitive.

Chez le *Polygonum Fagopyrum* L., la face interne du tube cotylédonaire, des gaines et des ochréas porte des poils pluricellulaires. Ils sont quelquefois isolés, le plus souvent groupés en une touffe qui comprend deux à trois poils pluricellulaires (*fig.* 1). Chacun des poils se développe à une vitesse propre. La forme et la dimension définitive peuvent différer pour chacun d'eux. Souvent se trouvent réunis un poil globuleux et deux poils à cellules étagées dont l'un est parfois très long (0,3 mm).

Les poils se rencontrent sur des ochréas et des gaines d'âges différents à diverses phases de leur développement. En effet le moment et le mode de leur apparition, leur vitesse de développement et leur dimension définitive sont indépendants de l'organe qui les porte. Ainsi sur des ochréas jeunes les poils adultes semblent-ils très volumineux.

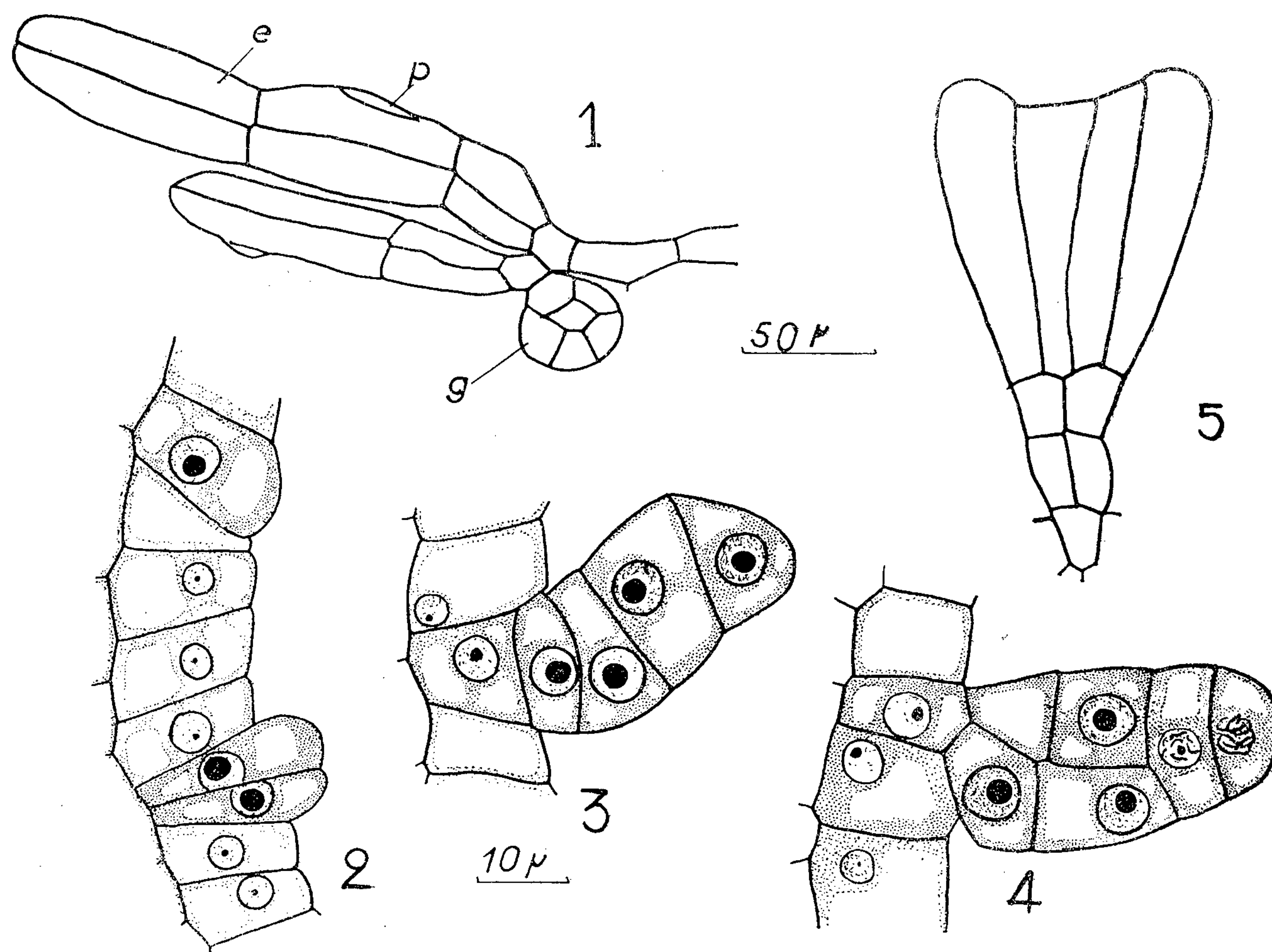
Les poils naissant à l'aisselle d'ochréas et de gaines jeunes subissent particulièrement des influences mécaniques au cours de leur croissance. Ils sont comprimés et déformés par les organes avoisinants; et souvent ils se rabattent contre la paroi de la gaine ou de l'ochréa dont ils sont issus.

Les poils ou les touffes de poils sont d'origine épidermique.

a. Pour les toutes jeunes ochréas ou gaines, les cellules qui donnent

naissance aux poils sont encore peu différenciées comme toutes les autres cellule épidermiques.

b. Pour les organes en voie d'élongation, il semble que les poils se forment à partir de cellules épidermiques différenciées, largement vacuolisées, mais dont l'élongation est moins importante que celle des autres cellules épidermiques.



Les poils cellulaires de *Polygonum Fagopyrum* L.

Formes de poils adultes :

1. Une touffe de poils pluricellulaires; *e*, poil à cellules étagées; *g*, poil de forme globuleuse; *p*, pustule renfermant le mucilage.
5. Un poil pluricellulaire évasé.

Étude de la formation d'un poil sur des coupes longitudinales :

2. *En haut*, une cellule épidermique dédifférenciée sort de l'alignement des autres cellules. *En bas*, la cellule épidermique dédifférenciée s'est divisée par cloisonnement anticline.
3. Une succession de divisions transversales dans la cellule apicale a donné une file unicellulaire.
4. Les cellules de la file se sont divisées longitudinalement.
La cellule apicale se divise transversalement.

Dans tous les cas il y a une *dédifférenciation*. La cellule présente ensuite un noyau plus volumineux à gros nucléole et un cytoplasme plus chromophile et plus dense. Elle augmente de taille et se gonfle et ne peut que faire saillie et sortir de l'alignement des autres cellules (*fig.* 2).

Toutefois la première mitose que subit cette cellule est de direction

anticline, comme pour toutes les cellules épidermiques chez le Sarrazin. La cloison est située dans un plan perpendiculaire à la surface de l'ochréa (*fig.* 2), orientée soit parallèlement, soit perpendiculairement à l'axe de la tige. Dans chaque cas, avec une rotation de 90° le devenir de ces deux cellules sœurs peut suivre deux modes :

1° Une seule de ces deux cellules participe à la formation du poil. Par action mécanique, souvent, son cloisonnement est précédé d'une déformation; elle s'allonge, se rabat et recouvre l'autre cellule épidermique. Cette dernière conserve encore un certain temps un noyau volumineux à gros nucléole qui la distingue des autres cellules épidermiques.

2° Les deux cellules participent à la formation d'un même poil pluricellulaire mais le plus souvent elles sont le point de départ de deux poils pluricellulaires à cellules étagées, insérés côte à côte. Parfois, il apparaît à partir d'une cellule provenant du cloisonnement longitudinal d'une des deux cellules basales, un troisième poil de forme globuleuse (*fig.* 1 *g*).

La formation du poil implique deux phénomènes :

A. Il y a d'abord *prolifération cellulaire*. Pour un poil à cellules étagées :

1° La cellule basale se divise transversalement et redonne une cellule basale et une cellule apicale. La cellule apicale se divise à son tour transversalement. Une succession de divisions transversales dans la cellule apicale aboutira à une file unicellulaire (*fig.* 3), les cellules ont une section rectangulaire, plus large que haute tandis que la cellule apicale demeure arrondie.

2° A l'exception d'une ou deux cellules basales, les cellules de la file se divisent à leur tour longitudinalement (*fig.* 4), le cloisonnement atteint en dernier la cellule apicale.

a. Il n'y a plus de prolifération cellulaire par division transversale. Le poil ainsi formé est constitué de cellules étagées groupées par deux (*fig.* 1 *e*).

b. La prolifération cellulaire par division transversale se poursuit dans les deux nouvelles cellules apicales. Les cellules des deux nouvelles files se divisent ensuite longitudinalement. Ainsi le nombre de cellules par étage passe de deux à quatre. Le poil s'évase de la base unicellulaire au sommet (*fig.* 5).

B. Le poil s'accroît aussi par *allongement cellulaire*. Cet allongement atteint très peu les cellules basales. Les cellules d'un même étage prennent le plus souvent des longueurs identiques. Tandis que l'épaisseur des cellules épidermiques est environ 10 μ, l'allongement des cellules d'un poil peut atteindre 50 μ. Durant la prolifération cellulaire, les noyaux demeurent très volumineux et possèdent un gros nucléole (2 à 3 μ). Les cellules définitives de la base reforment un noyau plus petit. Au cours de l'allongement des cellules, les noyaux régressent. Ils finissent par présenter des

caractères de dégénérescence et se colorent uniformément par l'hématoxyline.

Le vieillissement du poil s'accompagne d'une cutinisation de la membrane. La coloration par le rouge soudan III teinte plus vivement les membranes des cellules basales formées les premières.

Les cellules des poils sont largement vacuolisées. Deux à trois vacuoles sont présentes dans les cellules assez méristématiques possédant un très volumineux noyau central; plus tard dans la phase d'élongation on ne retrouve plus qu'une grande vacuole centrale. Les vacuoles prennent avec le rouge neutre une teinte rose rougeâtre, cette coloration indique un contenu vacuolaire acide. Ceci serait vraisemblablement dû à la présence de composés tanniques puisqu'avec le bichromate de potassium un précipité brun caractéristique est obtenu.

Les poils sécrètent un mucilage qui s'accumule d'abord sous la membrane formant à la surface de petites pustules qui finissent par éclater. Ce mucilage est pectique, car il est coloré par le rouge de ruthénium.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Identification de la weddellite et mise en évidence de l'ion ammonium dans les tumeurs expérimentales de* Pelargonium zonale. Note de Mme **Suzanne Barbezat-Debreuil** et Mlle **Janine Salmon**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La méthode de Debye-Scherrer appliquée à l'étude des tumeurs de la tige de *Pelargonium* a permis d'identifier la présence passagère de l'ion ammonium au cours de la différenciation néoplasique. Elle signale en même temps l'existence d'un nouvel oxalate de calcium chez cette plante, la weddellite, et décrit ses fluctuations comparées à celles de la whewellite des tissus connexes.

L'apparition précoce et le développement de nombreux cristaux d'oxalate de calcium ont été signalés par P. Manigault (1) dans les tumeurs de *Pelargonium*. L'observation des tissus connexes aux nodules tumoraux révèle en effet l'abondance constante de ces cristaux dont le nombre s'accroît manifestement dès la première semaine qui suit l'inoculation de germes actifs d'*Agrobacterium tumefaciens*. On sait que les cristaux en oursins tels que ceux-ci sont généralement formés chez les plantes de monohydrate d'oxalate de calcium (whewellite); l'identité de ce composé parfaitement défini a été vérifiée dans le cas présent au moyen de la diffraction aux rayons X. L'existence de ces cristaux n'est pas exceptionnelle chez le *Pelargonium* : la plante normale en élabore continuellement dans ses différents organes suivant des lois rigoureuses. Mais la frontière décrite par P. Manigault (1) aux abords de la plaie d'inoculation, autour des massifs en prolifération indemnes de ces mêmes cristaux, suggérait à

l'auteur une relation entre leur présence et les processus de glycolyse pathologique propres à la tumeur. O. Warburg [2] avait montré auparavant pour les tissus tumoraux animaux la signification de processus vraisemblablement analogues et les avait liés aux phénomènes respiratoires particuliers de leurs cellules.

L'étude par diffraction aux rayons X a bien confirmé la présence abondante dans ces tissus du monohydrate d'oxalate de calcium quel que soit l'âge des tumeurs. Elle a permis en outre de déceler une autre forme de cristallisation de l'oxalate de calcium : il s'agit de la weddellite, hydrate appartenant au système quadratique [trihydrate d'après T. Pobeguin [3]], dihydrate selon F. Bannister [4] et d'autres auteurs]. De tels cristaux avaient été signalés chez quelques plantes. Cette substance, voisine de la whewellite, après avoir été découverte dans l'épiderme sain de *Pelargonium* par S. Barbezat [5], vient d'être retrouvée dans les tissus tumoraux de la même plante : la distribution de ces cristaux intéresse tous les tissus en prolifération; l'augmentation progressive de leur nombre au cours du développement des tumeurs contraste avec l'affaiblissement apparent des cristallisations de monohydrate d'oxalate de calcium. En effet, ce dernier, s'il persiste à la lisière des tumeurs les plus âgées, décroît sur les clichés, et ce fait s'explique par la prépondérance progressive du tissu tumoral proprement dit dans les tumeurs évoluées. Par contre, la quantité de weddellite semble presque atteindre la proportion moyenne de monohydrate d'oxalate de calcium en fin de différenciation tumorale.

Le même procédé de détection a permis également d'observer l'apparition de monohydrate d'oxalate d'ammonium en quantité très importante au sein d'une prolifération tumorale de six semaines. L'étude ayant nécessairement été faite sur tissus secs, l'existence du monohydrate d'oxalate d'ammonium identifié sur les clichés n'implique pas la présence certaine de cette forme stable dans la tumeur vivante, mais elle prouve la préexistence de l'ion NH_4 dans les tissus frais de l'excroissance.

Cette détection est d'autant plus significative qu'une étude parallèle menée sur les tissus sains (tige et bourgeon) n'a permis d'y découvrir aucune trace d'oxalate d'ammonium.

Il fallait rechercher confirmation chimique de la présence de l'ion ammonium détecté dans les tumeurs. Elle a été donnée par l'obtention d'un dégagement de gaz ammoniac sous l'action de la potasse et par la réaction de Nessler sur les mêmes tissus.

La présence de l'ion ammonium dans les formations néoplasiques ne semble pas fortuite; elle indiquerait le comportement réducteur des tissus tumoraux, fait en accord avec certaines observations sur les tumeurs animales, relatées plus haut, auxquelles il faut ajouter celles de P. Joyet-Lavergne [6] sur l'abaissement du pouvoir de catalyse d'oxydation intra-

cellulaire sous l'influence des cancérogènes dans les domaines animal et végétal. En raison même de cette ambiance réductrice, le fer dont la présence vient d'être mentionnée comme certaine dans les régions tumorales de *Pelargonium* par R. Lagrange ([7]) et qui n'est d'ailleurs pas exclusive de ces tissus, se trouverait d'après des essais préliminaires à l'état ferreux et non ferrique; ce fait serait de nature à confirmer l'interprétation donnée ici de l'existence de l'ion NH_4 en milieu tumoral et à envisager la réduction éventuelle des nitrates en nitrites ou autres substances azotées pour expliquer la genèse de cet ion NH_4.

La formation d'ammonium est postérieure à celle du monohydrate d'oxalate de calcium cristallisé, mais l'étude des tumeurs âgées de deux à trois mois a montré sa disparition précoce au cours de l'évolution tumorale; ce stade régressif semble bien donner à ce corps un rôle transitoire dans l'édification de la tumeur, contrairement aux substances calcoxaliques. Les observations microscopiques connues laissent dès maintenant pressentir pour les trois oxalates une localisation tissulaire probablement différente, mais l'état actuel de la technique employée n'a pas permis d'obtenir de précision supérieure au millimètre pour les zones prélevées de l'extérieur vers l'intérieur de la tumeur.

Signalons enfin l'existence d'autres substances cristallisables propres aux tissus néoplasiques, dont l'identification demeure actuellement difficile.

Cette étude, basée sur l'analyse par les rayons X, a donc permis de reconstituer les variations de trois substances dans les tissus tumoraux de *Pelargonium :* monohydrate d'oxalate de calcium (whewellite), weddellite et monohydrate d'oxalate d'ammonium, en fonction de l'évolution des tumeurs :

1° les cristaux de monohydrate d'oxalate de calcium se forment abondamment, puis tendent à régresser en fin d'évolution dans l'excroissance;

2° les cristaux de weddellite suivent la tendance inverse : leur enrichissement se poursuit avec l'âge des tumeurs;

3° le monohydrate d'oxalate d'ammonium apparaît plus tardivement par rapport au monohydrate calcique, mais sa disparition précède nettement l'amoindrissement du sel de calcium. La plante l'utilise vraisemblablement à d'autres fins pour l'organisation de ses nouveaux tissus et sa présence est susceptible d'éclairer le mécanisme du développement tumoral.

([1]) *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 602.
([2]) *Trav. Kaiser Wilh. Inst. fur Biol.*, trad. E. Aubel et L. Genevois, 2, 1928, p. 1.
([3]) *Thèse*, Paris, 1943.
([4]) *Discovery Rep.* (Cambridge), 13, 1936, p. 60.
([5]) Travaux en cours de rédaction.
([6]) *Protoplasma*, 41, 1952, p. 235.
([7]) Travaux en cours de rédaction.

AGRONOMIE. — *Loi qui apparaît lorsqu'on examine le phénomène de la respiration pendant la maturation de la banane.* Note de M. **Alexandre Tsalpatouros**, présentée par M. Roger Heim.

Pour commercialiser la banane dont les lieux de production sont souvent très éloignés des lieux de consommation, nous savons que nous devons détacher les régimes de bananes de leurs plants à une époque où la maturation n'est pas encore commencée.

L'instant de la coupe doit être suffisamment rapproché de la période de maturité pour que le fruit soit le plus plein possible et suffisamment éloigné de cette même période de maturité pour permettre le transport des régimes par navires-bananiers jusqu'au lieu de leur consommation.

Nous savons encore que, sitôt après la coupe, le fruit poursuit une sorte de survie dont l'une des manifestations les plus étudiées est la respiration, c'est-à-dire l'émission de gaz carbonique accompagnée de production de chaleur, qui varie selon la température à laquelle on conserve les fruits jusqu'à leur maturation complète.

La figure 1 indique une gamme de courbes établies pour un fruit d'une provenance donnée ayant voyagé dans des conditions déterminées et ayant subi des traitements également déterminés.

Chacune de ces courbes donne la quantité en milligrammes, par kilogramme de bananes et par heure, de gaz carbonique émis en fonction du nombre de jours (ou d'heures) qui se sont écoulés depuis l'instant de la coupe.

En réalité, pour la ou les lois que nous voulons faire apparaître aujourd'hui, nous n'avons pas fait figurer les courbes à partir de l'instant précis de la coupe, mais nous les avons commencées quelques jours après celle-ci.

Ce qui nous intéresse aujourd'hui concerne ce qui se produit entre les points des courbes a_1-b_1, a_2-b_2, ..., c'est-à-dire pendant ce que nous appelons période climactérique ou « de tournage proprement dit », par opposition à la période précédente appelée préclimactérique.

Pendant cette période climactérique une certaine quantité de gaz carbonique est dégagée, quantité qui nous est donnée en faisant le produit du nombre d'heures pendant lesquelles cette émission s'opère par l'ordonnée moyenne de chacune des courbes établies aux différentes températures.

Cette émission globale de gaz carbonique peut être scindée en deux :

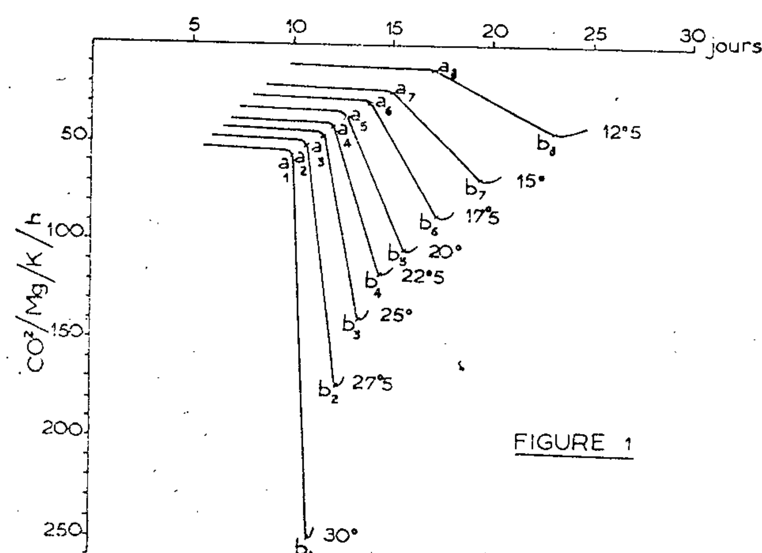
1° La quantité de gaz carbonique émis à la même cadence que celle de la période préclimactérique, comme si le déclenchement climactérique (points a_1, a_2, ...) n'avait pas eu lieu.

2° La quantité de gaz carbonique émis en supplément de la quantité

précédente et correspondant au dégagement accéléré entre les points a_1-b_1, a_2-b_2, ...

Nous faisons abstraction de la première quantité et nous retenons seulement la seconde qui ressemble à une véritable exhalaison que nous avons appelé « soupir d'agonie ».

Nous avons alors établi le tableau I qui, dans sa quatrième colonne, nous indique les quantités en grammes de gaz carbonique dégagé pendant toute la durée de la période climactérique ou de tournage.



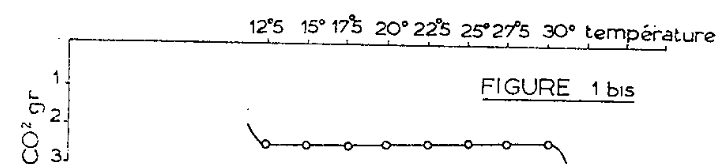
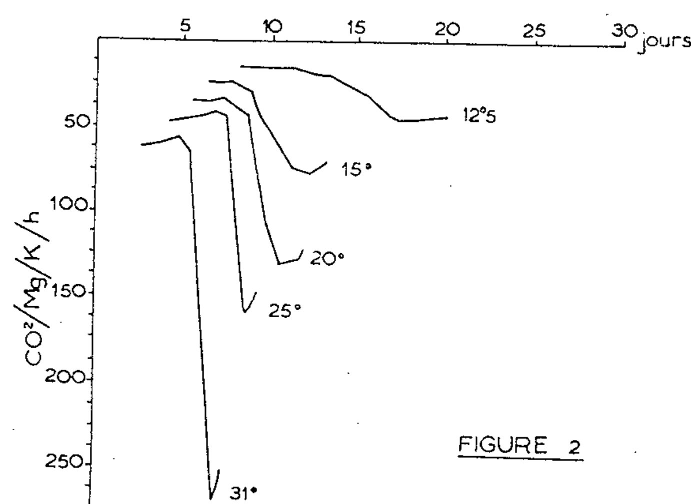


TABLEAU 1

TEMPÉR.	DUREE DU TOURNAGE	CO²/Mg/K/h	TOTAL CO² PENDANT TOURNAGE SEUL., ET JUSQU'A SA FIN
30°	25 h.	100 mg.	2,5 g. env. } supplément dû au soupir d'agonie
27°5	40	64	2,5 "
25°	50	50	2,5 "
22°5	60	40	2,5 "
20°	66	37	2,5 "
17°5	82	30	2,5 "
15°	104	24	2,5 "
12°5	144	17	2,5 "



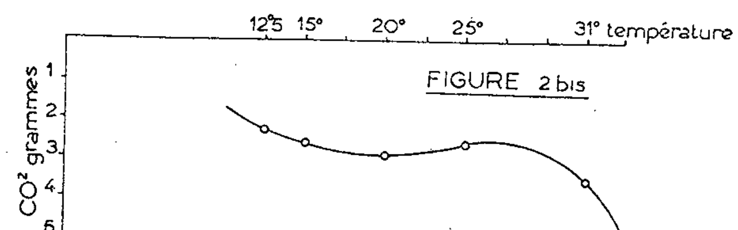


TABLEAU 2

TEMPÉR	DUREE DU TOURNAGE	CO²/Mg/K/h	TOTAL CO² PENDANT TOURNAGE SEUL., ET JUSQU'A SA FIN
31°	33 h. 5	102 mg.	3,5 g. } supplément dû au soupir d'agonie
25°	43	60,5	2,6
20°	65	45	2,9
15°	96	27	2,6
12°5	144	16	2,3

Ainsi que nous le constatons, cette quantité, qui correspond au « soupir d'agonie », est constante pour toutes les températures de conservation de nos fruits.

Nous avons à la suite établi la courbe de la figure 1 *bis* qui représente, en fonction de la température, le nombre de grammes de gaz carbonique émis dans les conditions définies ci-dessus.

Le centre du palier de cette figure correspond à 21°,25.

Parallèlement, à titre de vérification, nous avons établi le tableau II et la figure 2 *bis* qui représente une courbe en forme d'S couché, avec les courbes de la figure 2 représentant les résultats expérimentaux du chercheur anglais Gane (1), légèrement retouchés par les données d'Olney (2).

La courbe S de la figure 2 *bis* présente un point d'inflexion, aux environs de 22°,5 qui constitue le centre d'une sorte de palier qui s'étend à droite et à gauche de ce point.

Nous pouvons considérer les quantités de gaz carbonique émis et figurant

sur le palier comme constantes, compte tenu de l'hétérogénéité des fruits et des petites erreurs qui accompagnent fatalement l'observation du phénomène de la respiration en fonction de la température seulement.

La différence de détail entre les courbes des figures 1 *bis* et 2 *bis* provient de ce qu'elles ont été établies avec des variétés de bananes différentes, qui ont voyagé dans des conditions différentes et subi des traitements différents.

Quoiqu'il en soit, en attendant les résultats définitifs des travaux dont la figure 1 n'indique que les prémices, nous croyons discerner une loi générale importante.

Mais pour bien saisir cette loi, il faut signaler que tous les mûrisseurs savent empiriquement que les fruits mûrissant autour de la température correspondant au point d'inflexion, ou si l'on veut au centre du palier d'inflexion, des courbes en S des figures 1 *bis* et 2 *bis*, conservent une très bonne qualité, on dit même la meilleure.

Or, la notion de qualité d'une banane mûrie est jusqu'à présent incertaine. On l'accompagne de la notion de saveur, d'odeur, de mollesse, etc., et, pour la déterminer plus exactement, on a recours à des jurys de dégustation dont on peut aisément se convaincre qu'ils ne peuvent donner une définition rationnelle acceptable.

Il semble que si l'on décidait de définir cette notion de qualité de la banane mûrie artificiellement dans les mûrisseries métropolitaines par le nombre de grammes de gaz carbonique correspondant au point d'inflexion (quand il y en a un) ou au centre du palier d'inflexion de nos courbes en S des figures 1 *bis* et 2 *bis*, on aurait un chiffre exact, donc plus sérieux que toute autre description, même émanant du meilleur jury de dégustation.

Ces observations nous ont ainsi conduit à la loi suivante :

Pour que des bananes d'une provenance déterminée, et ayant subi des traitements déterminés, mûrissent en conservant leurs meilleures qualités, il faut et il suffit qu'elles mûrissent à l'intérieur d'une zone de températures (et le plus près possible du centre de cette zone) telles que le dégagement de gaz carbonique en supplément du dégagement normal du prétournage soit égal, à toutes ces températures, et qu'il soit par conséquent constant.

Nous pouvons également énoncer le corollaire suivant de la loi précédente :

Si les quantités de gaz carbonique dégagé au titre de supplément (comme précédemment défini) pendant le période climactérique, à différentes températures à l'intérieur d'une zone de températures déterminées, sont égales entre elles donc constantes, nous pouvons affirmer que les bananes dont il s'agit mûrissent en conservant leurs meilleures qualités si l'on s'évertue à opérer à une température aussi voisine que possible du centre de cette zone.

Si l'on se rappelle que la détermination de cette quantité de gaz carbonique peut se faire aujourd'hui très facilement, soit en mesurant directement le gaz carbonique dégagé, soit en observant les changements de couleur de la peau du fruit et qu'en consultant un chronomètre et un thermomètre on fasse le calcul, comme pour nos tableaux précédents, on se rend compte de l'intérêt à la fois théorique et pratique des lois précédentes.

(1) *New Phytologist*, 1936.
(2) *Bot. Gaz.*, 1926.

PHYSIOLOGIE. — *Étude du métabolisme des glucides de structure. Excrétion urinaire d'acide α-cétoglutarique.* Note de M. **Paul Fournier** et Mlle **Alice Digaud**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration, à de jeunes rats, de divers composés structuraux : lactose, mannose ou glucosamine, conduit à la présence abondante dans leur urine d'un corps qui donne la réaction de Jaffé, mais qui n'est pas la créatinine. Ce corps est l'acide α-cétoglutarique.

A considérer l'effet des glucides sur l'utilisation du calcium, on peut proposer une nouvelle classification physiologique de ces composés. A certains, comme le glucose, le saccharose, l'amidon, peu actifs sur cette utilisation, est conservée la qualité d'énergétiques. D'autres, très efficaces sur l'ossification, sont nommés glucides de structure (1). Parmi les nombreux membres de ce groupe figurent le mannose et le lactose. Des dérivés glucidiques manifestent aussi un fort pouvoir ostéogène. Ainsi, le sorbitol, l'acide gluconique, la glucosamine, sont tous beaucoup plus actifs sur l'utilisation du calcium que ne l'est le glucose, glucide auquel tous ces corps semblent pourtant très apparentés (2), (3).

L'ensemble de ces résultats d'expériences autorisait à rechercher des signes de l'existence d'un métabolisme glucidique plastique différent du métabolisme glucidique classique, essentiellement énergétique.

Des rats albinos de 50 g sont répartis en six lots de six animaux. Ceux du lot I reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon, 81,5; caséine, 4; huile d'arachide, 8; levure, 3; mélange salin, 3 (4); O_2Ti, 0,5. Le régime des rats des autres lots diffère du précédent par la substitution, à une proportion équivalente d'amidon, soit de 20 % de glucose, de saccharose ou de lactose (lots II, III et IV), soit de 12 % de mannose ou de 6 % de glucosamine (lots V et VI). Chaque rat reçoit trois gouttes d'huile de foie de morue par semaine. Ses urines sont recueillies et analysées.

La réaction de Jaffé, effectuée au moyen d'une solution d'acide picrique en milieu sodique selon la technique de R. Bonsnes et H. Taussky décrite pour le dosage de la créatinine ([5]), révèle des différences importantes de la composition des urines. Les rats dont le régime est essentiellement composé de glucides énergétiques (lots I, II et III) éliminent, en moyenne, 1,7 mg de créatinine par jour, tout au long de l'expérience. Pour les trois autres lots dont les rats reçoivent des composés structuraux, lactose, mannose ou glucosamine, on observe une élévation progressive des valeurs fournies, dans l'urine, par la réaction de Jaffé. Après trois semaines d'expérience, cette valeur, exprimée en créatinine, atteint, en moyenne, 3 mg par jour.

Le dosage sélectif de la créatinine fondé sur son adsorption préalable par une terre activée, la remarquable résistance à l'ébullition prolongée en milieu sodique, de composés chromogènes non adsorbables, le développement pendant un long temps de la coloration que donnent les urines avec le réactif de Jaffé, montrent que les élévations de valeurs observées ne sont pas dues à une plus forte excrétion de créatinine. En fait, tous les corps qui présentent une disposition —CO—CH_2— semblent pouvoir donner la réaction de Jaffé. Parmi ceux qui réagissent assez fortement, l'acétone et l'acide acétylacétique perturbent fréquemment le dosage de la créatinine ([6]). L'acide ascorbique a le même effet ([7]). Nous avons vérifié que ces corps ne sont pas responsables du haut pouvoir chromogène des urines. Cependant la réaction de Jaffé, effectuée sur les urines privées de créatinine par adsorption ou par ébullition en milieu alcalin, révèle que les rats qui reçoivent du lactose, du mannose ou de la glucosamine éliminent de 4 à 10 fois plus de substances chromogènes que les rats dont le régime ne comporte que des glucides énergétiques.

Après avoir été soumises à l'action de la 2.4-dinitrophénylhydrazine, puis privées des hydrazones formées par extraction au moyen de l'acétate d'éthyle, les urines ne donnent plus la réaction de Jaffé. Par agitation de leur solution dans l'acétate d'éthyle avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, les hydrazones passent dans la phase aqueuse. Les substances chromogènes recherchées possèdent donc des propriétés d'acides aldéhydiques ou cétoniques. Parmi les acides organiques d'intérêt biologique, deux réagissent assez fortement avec le réactif de Jaffé pour que leur présence dans l'urine puisse rendre compte d'une activité chromogène notable. Ce sont, dans un ordre de réactivité croissante, les acides pyruvique et α-cétoglutarique ([8]). La solution des hydrazones dans l'acétate d'éthyle est soumise à une séparation chromatographique sur colonne d'alumine ([9]). Seule la fraction cétoglutarique recueillie révèle la présence d'une quantité abondante d'hydrazone. Le spectre d'absorption (maximum 390 et 530 mμ) et le point de fusion (F 217-218°) de cette hydrazone confirment l'identification. Le dosage colorimétrique de l'hydrazone cétoglutarique

indique que les urines journalières des rats qui reçoivent des composés de structure renferment, en moyenne, 12 mg d'acide α-cétoglutarique; celles des rats dont le régime est à base de glucides énergétiques n'en contiennent que 2 mg. Ces quantités rendent entièrement compte du comportement des urines à l'égard de la réaction de Jaffé.

La forte concentration en acide α-cétoglutarique d'urines d'animaux qui reçoivent divers composés de structure semble conférer, à ce groupe de composés, des qualités métaboliques particulières. Il est cependant curieux de constater que le premier indice favorable à l'existence d'un métabolisme de structure soit offert par un acide qui, classiquement, appartient au cycle d'utilisation des glucides énergétiques.

(1) P. Fournier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 718.
(2) P. Fournier, H. Susbielle et Y. Dupuis, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 793.
(3) P. Fournier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 674.
(4) P. Fournier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 304.
(5) *J. Biol. Chem.*, 158, 1945, p. 581.
(6) L. Binet, Deffins et F. Rathery, *C. R. Soc. Biol.*, 77, 1914, p. 479.
(7) H. Lestradet, J. Ghata et E. Azerad, *Archiv. Biol. Med.*, 29, 1953, p. 114.
(8) H. Taussky, *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 853.
(9) S. Datta, H. Harris et K. Rees, *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 36.

PHYSIOLOGIE. — *Étude expérimentale peropératoire du rôle de la pression sous glottique sur la vibration des cordes vocales.* Note de MM. **Jean Piquet** et **Gabriel Decroix**, présentée par M. Léon Binet.

Au cours d'une laryngectomie transversale sous-glottique, les auteurs ont enregistré par cinématographie ultra-rapide, en couleurs, les vibrations des cordes vocales dans les conditions suivantes : 1° émission normale d'un son de fréquence donnée; 2° émission normale, avec mesure simultanée de la pression sous-glottique; 3° vibration des cordes vocales en dehors de tout courant d'air sous-glottique.

On constate : 1° que la pression n'intervient que dans l'intensité d'un son mais pas dans la fréquence; 2° les cordes vocales peuvent vibrer en l'absence de tout courant d'air.

« Le contrôle expérimental doit d'abord, quand c'est possible, être fait chez l'Homme à la faveur d'une opération. » Cette pensée de Leriche nous a incité à rechercher au cours d'une laryngectomie horizontale sus-glottique, sans trachéotomie préalable, le rôle de la pression sous-glottique dans la genèse des vibrations des cordes vocales.

Grâce au type d'intervention pratiqué, on obtient par l'ouverture pharyngée, une vue excellente sur la glotte. Une corde vocale est parfaitement mobile, l'autre est fixée en position paramédiane. On fait émettre par le sujet un son (voyelle A); on vérifie les fréquences et l'intensité. On ciné-

matographie à la caméra ultra-rapide, en couleurs, les vibrations des cordes.

On procède ensuite à l'ouverture de la trachée. On introduit par l'orifice une sonde de petit calibre, munie d'un ballonnet de caoutchouc qui permet d'éviter les fuites d'air. La sonde est reliée à un manomètre à eau. On fait émettre au sujet la voyelle A, dont on vérifie la fréquence et l'intensité; on note la pression indiquée par le manomètre et le son est enregistré au magnétophone. Plusieurs essais sont pratiqués. Un enregistrement des vibrations des cordes est pris à la caméra ultra-rapide. On constate les faits suivants :

1° L'intensité d'un son est en relation directe avec la valeur de la pression sous-glottique;

2° La pression sous-glottique pour un son relativement important est relativement peu élevée : pour un son de 70 phones : 24 cm d'eau; pour un son de 77 phones : 30 cm d'eau. Elle ne nous paraît pas suffisante pour faire fonctionner les cordes vocales comme si elles étaient une anche.

Nous avons pu constater que pendant l'émission d'un son soutenu, il n'y a pas de modification de la pression sous-glottique : le retour à l'accolement des cordes est un effet musculaire et non un effet de pression négative comme on l'a prétendu en considérant le fait comme une application de l'effet Bernouilli.

Dans le troisième temps de l'expérimentation, l'orifice de trachéotomie a été agrandi et une grosse sonde d'anesthésie munie d'un ballonnet a été placée dans la trachée, le bec de la sonde dirigé vers la bifurcation des bronches de manière à ce que le sujet puisse respirer comme avec une canule. Le ballonnet de la sonde est gonflé. L'étanchéité du système sonde-trachée est spécialement vérifiée par un assistant au cours de l'expérimentation. On a ainsi exclu complètement le larynx du système trachéo-pulmonaire.

On demande au sujet d'émettre le même son que précédemment. On constate :

1° Un mouvement normal d'adduction des cordes vocales;

2° Un mouvement de vibration de celles-ci, bien qu'aucun son ne soit perceptible, tout au moins en dehors d'un espèce de petit râle très court, d'une fraction de seconde.

Un enregistrement à la caméra ultra-rapide est pratiqué.

Les vibrations sont parfaitement enregistrées et en parfaite analogie avec les enregistrements précédents.

Il nous semble possible d'affirmer que les cordes vocales peuvent vibrer sans air pendant un certain temps (notre enregistrement est limité à une seconde); cette vibration ne produit pas de son audible, mais elle est parfaitement semblable aux vibrations des cordes avec production sonore.

Nous avons pu aussi noter les deux points suivants :

1° Une corde immobile, fixée en position paramédiane, peut vibrer.

2° Les vibrations de la corde ne sont pas d'emblée maxima mais progressives et correspondent, au point de vue progression d'amplitude, à ce qui a été décrit sous le nom d'effet Kaiser.

Nous pensons avoir ainsi montré que la pression sous-glottique n'est pas nécessaire pour assurer la vibration des cordes vocales, mais qu'elle joue un rôle capital pour déterminer l'intensité d'un son, mais absolument pas pour déterminer la hauteur tonale.

PHYSIOLOGIE. — *L'action de la quinidine sur l'activité électrique élémentaire du tissu conducteur du cœur de Chien.* Note de MM. **Édouard Coraboeuf, Jacques Boistel** et **René Distel**, présentée par M. Léon Binet.

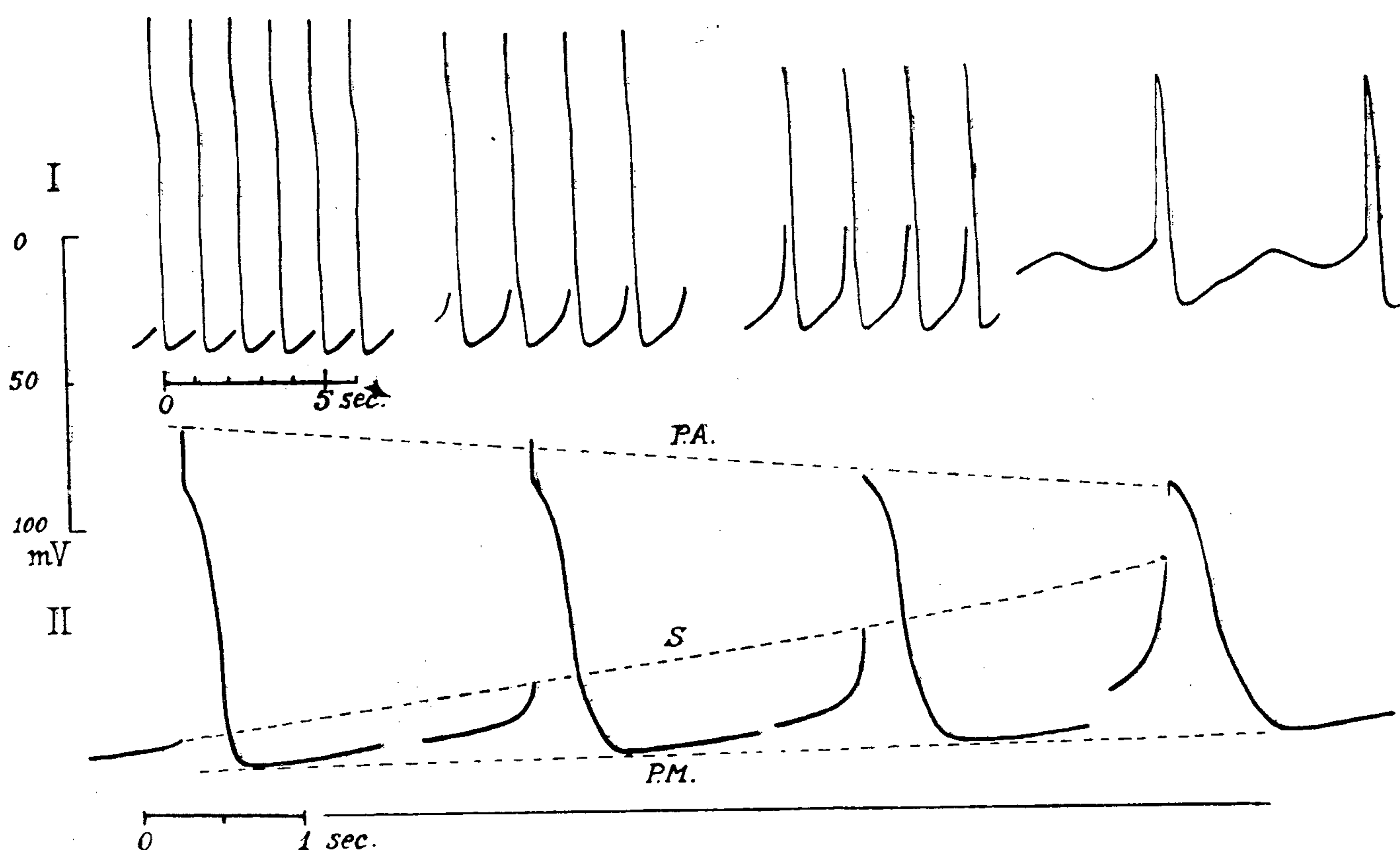
Les effets de la quinidine sur l'activité électrique du cœur ont été abondamment étudiés. Les techniques physiologiques classiques ont permis de mettre en évidence son action chronotrope négative : elle modère le rythme sinusal. Elle diminue par ailleurs la conductibilité et la contractilité, mais surtout l'excitabilité de la fibre myocardique. Ces qualités lui confèrent une action antifibrillante bien établie.

Il nous est apparu intéressant de suivre à l'échelle cellulaire, les modifications de l'activité électrique susceptibles d'apparaître sous l'action d'une telle substance, et de déterminer ainsi dans quelle mesure il est possible de retrouver dans l'électrogramme élémentaire, des particularités mises en évidence à l'échelle de l'organe entier. Weidmann a déjà montré à cet égard que l'action de la quinidine ressemble par certains aspects à celle de la cocaïne [1].

Nous nous sommes adressés dans ce but à des fragments du tissu conducteur du cœur de Chien, maintenus en survie dans une solution de Tyrode légèrement modifiée. Une microélectrode interne, permettant d'enregistrer les potentiels cellulaires, est introduite dans une fibre de Purkinje et y demeure au cours de l'expérience.

La figure donne un exemple typique des tracés obtenus lorsqu'on fait agir sur une telle préparation une solution de Tyrode contenant de la quinidine à la concentration de 1/4 000e. La figure comporte deux séries d'enregistrements, la série supérieure (I) correspond à une faible vitesse de balayage; la série inférieure (II), obtenue à une vitesse de balayage plus rapide, permet de saisir dans le détail, certaines modifications des tracés.

Nous avons précédemment décrit les manifestations électriques normales des fibres cardiaques au foyer de l'automatisme [2], [3], et montré comment l'établissement du prépotentiel précédant le potentiel d'action proprement dit, traduit la notion classique de seuil d'excitation.



Enregistrement des potentiels cellulaires de fibre de Purkinje du cœur de Chien, sous l'action de la quinidine au 1/4000e.

1. *Série supérieure.* — Enregistrements (à faible vitesse de balayage) pris à différents moments, au cours de cette action. On note l'augmentation progressive du seuil d'excitabilité, matérialisé en pratique par le niveau pour lequel le tracé devenant trop rapide cesse d'être visible (phase ascendante du potentiel d'action). On remarque également la diminution corrélative de la fréquence de l'amplitude et du potentiel de membrane maximun.

A droite, certains prépotentiels deviennent inefficaces.

2. *Série inférieure.* — Tracés enregistrés au cours de la même expérience à vitesse de balayage plus grande, montrant le détail des phénomènes. Les lignes pointillées matérialisent l'augmentation du seuil (S) et la baisse de l'amplitude du potentiel d'action (P. A) et de la polarisation maximun (P. M).

Lorsque la préparation est très excitable, le prépotentiel ne doit atteindre qu'une faible valeur pour amorcer le potentiel d'action. Au contraire, lorsque l'excitabilité de la préparation est faible, le prépotentiel s'élève beaucoup avant que le potentiel d'action proprement dit se déclenche. Le niveau du prépotentiel requis pour cette excitation apparaît sur les enregistrements sous la forme d'une interruption du tracé. En effet, la phase ascendante du potentiel d'action est le plus souvent trop rapide pour être visible sur l'écran de l'oscillographe. Ainsi donc, au foyer de l'automatisme, le prépotentiel lent joue le rôle de stimulus physiologique et déclenche la réponse propagée : plus le seuil d'excitabilité de la fibre pour la réponse propagée

est élevé, plus grande devra être la dépolarisation spontanée stimulante, et plus tardif sera le potentiel d'action. Ainsi, une élévation du seuil d'excitabilité se traduit par une augmentation de l'amplitude apparente du potentiel lent présystolique (prépotentiel local progressivement démasqué par le retard croissant de la réponse propagée). Elle se traduit également par une diminution de la fréquence et de l'amplitude du potentiel d'action. Cette dernière particularité s'explique par l'existence d'une relation très générale mise en évidence par Weidmann ([4]) et selon laquelle l'amplitude de la pointe initiale est d'autant plus petite que cette pointe se déclenche pour une polarisation plus faible.

Toutes ces particularités se retrouvent sur les tracés ci-dessus. Elles apparaissent comme la conséquence d'une diminution de l'excitabilité de la fibre.

La diminution de l'excitabilité apparaît ainsi, à l'échelle cellulaire, comme le phénomène primordial, caractérisant l'action d'une substance telle que la quinidine.

Les autres manifestations : diminution du rythme et baisse de l'amplitude de la réponse, c'est-à-dire en fait diminution de la conductibilité, n'apparaissent que comme des conséquences de ce phénomène primaire.

Dans certains tracés, apparaît de plus une diminution de l'amplitude du plateau, qui prend un aspect triangulaire caractéristique ([4]). Ce phénomène correspond vraisemblablement à une diminution de la contractilité ([5]). Il semble bien, en effet, que, dans certains cas tout au moins, l'énergie de la contraction soit proportionnelle à l'amplitude du plateau du potentiel d'action ([5]); cette baisse de l'amplitude du plateau sous l'influence de la quinidine, qui apparaît assez mal dans le cas de la figure, est très nette par contre, dans certaines expériences. Corrélativement aux effets décrits ci-dessus, on assiste à une baisse de la polarisation maximum de la cellule.

Lorsque le seuil d'excitation devient trop élevé, certains prépotentiels peuvent ne plus présenter une amplitude ou une rapidité suffisante pour déclencher le potentiel d'action. Le quatrième tracé de la série I montre de tels prépotentiels, inefficaces à la fréquence de 1 sur 2. Une concentration supérieure de quinidine peut conduire rapidement à la disparition de toute activité propagée.

En conclusion, l'enregistrement des potentiels cellulaires du tissu conducteur du cœur de Chien sous l'action de la quinidine permet de retrouver, sur l'électrogramme élémentaire, les différentes caractéristiques de l'action de cette substance, mises en évidence sur l'organe entier. Une telle étude met en lumière par quel mécanisme la diminution primaire de l'excitabilité conduit au ralentissement du rythme et à la baisse d'amplitude de la réponse propagée, c'est-à-dire en fait à une diminution de la conductibilité.

(1) S. WEIDMANN, *J. Physiol.*, **129**, 1955, p. 568.
(2) E. CORABOEUF, R. DISTEL et J. BOISTEL, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1927.
(3) E. CORABOEUF, J. BOISTEL et R. DISTEL, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 1138.
(4) S. WEIDMANN, *J. Physiol.*, **127**, 1955, p. 213.
(5) E. CORABOEUF, R. DISTEL et J. BOISTEL, *Coll. Intern. Microphysiologie*, Paris, juillet 1955 (sous presse).

PHYSIOLOGIE. — *Effet de la teneur du régime alimentaire en calcium sur la sensibilité du Cobaye à l'histamine.* Note (*) de MM. **GUILLAUME VALETTE** et **CARLOS EDUARDO CALDERON**, présentée par M. René Fabre.

Ce travail est destiné à compléter les résultat exposés dans une précédente Note, concernant l'influence du taux en calcium du régime alimentaire sur la sensibilité du Cobaye à l'histamine. Les auteurs ayant administré ce toxique aux animaux, par voie intraveineuse et par voie orale, sont parvenus à des résultats qui confirment le rôle protecteur du calcium à l'égard de l'intoxication histaminique.

Dans une précédente Note (1), nous avons rapporté les résultats des précédentes expériences, montrant que l'administration des sels de calcium au Cobaye confère à cet animal un état de résistance très net à l'égard des effets bronchoconstricteurs de l'histamine administrée par voie pulmonaire en aérosols.

L'objet du présent travail a été d'étendre et de préciser nos précédents résultats aux cas où l'histamine était administrée par voie intraveineuse et par voie orale.

Voie intraveineuse. — Des cobayes de poids compris entre 150 et 250 g sont anesthésiés à l'uréthane (1 g/kg par voie intra-péritonéale) et reçoivent par la veine jugulaire externe une solution de bichlorhydrate d'histamine à 0,2 mg/ml en injection au rythme de 0,5 ml/mn. L'injection étant poursuivie jusqu'à la mort de l'animal, on note dans chaque expérience le volume de solution introduite au moment où l'arrêt cardiaque se produit (dose minimum mortelle).

Cette série d'expériences a été réalisée sur trois lots de cobayes; les animaux du premier lot avaient été soumis à un régime alimentaire considéré comme normal (choux et provende « Sorolabo »); les animaux du deuxième lot avaient reçu en plus de ce régime 100 mg de gluconate de calcium par voie orale chaque jour pendant les 8 jours précédents; les animaux du troisième lot ont été soumis également pendant 8 jours à un régime pauvre en calcium (pommes crues et riz poli cuit) complété par un apport convenable en vitamines. Les résultats obtenus figurent dans le tableau I.

Le calcul du coefficient « t » de Student-Fisher indique qu'il y a seulement une probabilité de 8 % pour que les différences entre les moyennes ci-dessus ne soient pas réelles, mais dues au hasard.

TABLEAU I.

Régime suivi.	Nombre d'animaux.	Moyenne des D. M. M. chl. histamine (µg pour 100 g).	Écart type.
Normal	5	241	22
Hypercalcique	8	354	41,2
Hypocalcique	7	171	19,4

Les animaux soumis au régime enrichi en calcium ont donc acquis une certaine résistance aux effets de l'histamine, alors que les animaux soumis au régime appauvri en calcium sont plus sensibles à ce toxique.

Voie orale. — Nous avons opéré sur 7 lots de 10 cobayes, de même poids que dans les expériences précédentes, et administré la solution de bichlorhydrate d'histamine au moyen d'une sonde gastrique; la même dose par kilogramme d'animal ayant été donnée à tous les animaux d'un lot, on note dans chaque cas le pourcentage de mortalité.

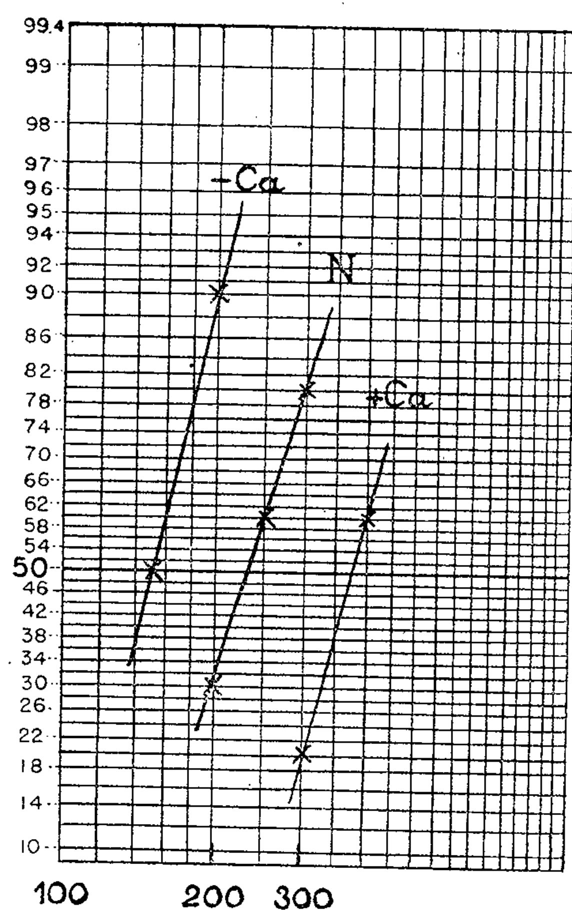


Fig. — Pourcentage de mortalité (échelle en probits), en fonction de la dose de chlorhydrate d'histamine (en mg/kg), administrée au Cobaye par voie orale. Influence du taux de calcium dans le régime alimentaire.

Les trois premiers lots ont été constitués par des cobayes soumis à un régime alimentaire normal; les animaux des deux lots suivants ont été soumis au régime hypercalcique; les cobayes des deux derniers lots ont reçu le régime pauvre en calcium. Le tableau II indique les résultats obtenus.

Tableau II.

Régime suivi.	Nombre d'animaux.	Dose de chl. histamine administrée (mg/kg).	Pourcentage de mortalité.	Écart type.
Normal	10	200	30	14,4
»	10	250	60	15,5
»	10	300	80	12,6
Hypercalcique	10	300	20	12,6
»	10	400	60	15,5
Hypocalcique	10	150	50	15,8
»	10	200	90	9,5

Les chiffres de ce tableau expriment, ici encore, une différence très nette entre les sensibilités à l'histamine des animaux des trois catégories et l'on peut, par simple interpolation (*fig.* 1), arriver à cette conclusion que le même pourcentage de mortalité (60 %) peut être théoriquement obtenu avec 250 mg d'histamine pour les cobayes soumis au régime normal, 400 mg pour les cobayes hypercalcifiés et 160 mg pour les cobayes décalcifiés. En d'autres termes, si l'on considère les valeurs extrêmes, on peut dire que, suivant le taux en calcium, du régime alimentaire appliqué aux animaux, la dose toxique d'histamine par voie digestive peut passer de 1 à 2,5.

(*) Séance du 20 février 1956.
(1) G. Valette et C. E. Calderon, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1620.

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Identification dans le muscle latéral d'un Téléostéen* (Tinca tinca *L.*) *de deux systèmes moteurs, « lent » et « rapide »*. Note (*) de **M. André Barets** et **Mlle Simone Le Touzé,** présentée par M. Robert Courrier.

L'étude histologique du muscle latéral de certains Poissons Téléostéens a conduit récemment l'un de nous (1), (2), à formuler l'hypothèse que les deux portions superficielle et profonde de ce muscle pourraient constituer deux systèmes moteurs distincts, respectivement « lent » et « rapide », comparables à ceux dont l'existence dans la musculature striée squelettique des Anoures est maintenant bien établie (3). Cette interprétation reposait en particulier sur les différences de calibre des fibres nerveuses motrices qui les innervent : fibres de petit calibre dans le cas du muscle superficiel, de gros calibre dans le cas du muscle profond. Par ailleurs, le mode de terminaison des fibres de grand diamètre dans le muscle latéral profond, très différent de celui que présentent ces mêmes fibres chez les Vertébrés

étudiés jusqu'ici, n'était pas sans rappeler au contraire la façon dont se terminent les axones moteurs de grand diamètre dans certains muscles de Crustacés, et posait de ce fait un problème particulier.

La présente Note rapporte les premiers résultats d'ordre physiologique obtenus chez la Tanche (*Tinca tinca* L.) qui possède, en ce qui concerne l'innervation motrice du muscle latéral, les caractéristiques les plus communes chez les Téléostéens.

1. La stimulation électrique directe, qui seule a pu être réalisée, du muscle latéral superficiel provoque une « contracture » (contraction lente à s'établir et durable). Cette réponse n'est obtenue qu'à la suite d'une stimulation répétitive et croît avec la fréquence des chocs jusqu'à une valeur maximale. Au contraire, la stimulation électrique du muscle latéral profond, directe ou par l'intermédiaire du nerf moteur, provoque une « secousse », obtenue coup pour coup. Ces deux types de réponse, conformes à ceux qui caractérisent respectivement les systèmes moteurs lent et rapide des Anoures, viennent à l'appui de l'interprétation suggérée par l'étude morphologique.

2. L'étude électrophysiologique du muscle latéral profond a été entreprise au niveau de la paroi de la cavité viscérale. Il est relativement aisé, avec cette préparation, de stimuler le muscle par l'intermédiaire de son nerf moteur, les divers potentiels étant recueillis au moyen d'une microélectrode interne.

La vitesse de conduction des fibres nerveuses motrices (mesurée à la température d'environ 20° C) s'établit aux alentours de 30 m/s, valeur qui est à rapprocher du calibre de ces fibres, allant de 10 à 20 μ. Le potentiel de repos des fibres musculaires varie de 85 à 95 mV.

Lorsque le nerf moteur est stimulé au moyen d'un choc bref, unique, un potentiel local peut être recueilli, sans variations importantes, en n'importe quel point d'implantation de la microélectrode dans le muscle. Bien qu'aucune fibre musculaire n'ait pu être suivie avec certitude sur toute sa longueur, il est extrêmement probable qu'on se trouve en présence d'un potentiel « distribué » tout le long de chaque fibre. Ces potentiels, d'une amplitude pouvant atteindre 40 mV et présentant une durée totale d'environ 20 à 40 ms (*fig.* 1), sont accompagnés d'une contraction de la fibre musculaire. Lorsque l'intensité de la stimulation croît, l'amplitude du potentiel croît également, non pas de façon régulière mais par « sauts », deux ou trois de ceux-ci étant généralement détectés (*fig.* 2*a* et 2*b*) et chacun d'eux étant accompagné d'un accroissement de l'intensité de la contraction. Le potentiel obtenu à la suite du dernier saut, lorsque la fibre musculaire se trouve dans un état de fraîcheur suffisant, se présente de façon un peu particulière : il semble à première vue difficile de dire s'il est de même nature que les précédents ou bien s'il est identifiable à un potentiel en pointe, propagé, de type un peu spécial en ce qu'il n'atteint jamais la

valeur du potentiel de repos (au moins dans les expériences réalisées jusqu'ici). Un certain nombre d'arguments (sa nature diphasique en électrode de surface et son apparition après sommation des potentiels locaux à la suite d'une stimulation par double choc) rendent la seconde hypothèse la plus probable. Une publication prochaine reviendra d'ailleurs sur cette question.

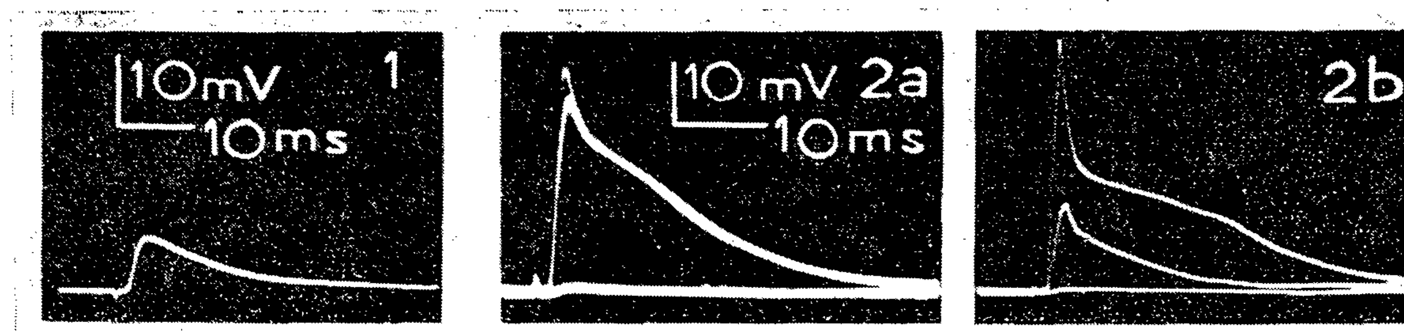


Fig. 1. — Potentiel local intra-cellulaire recueilli au moyen d'une microélectrode dans le muscle latéral profond, rapide, de la Tanche, après stimulation nerveuse.

Fig. 2 *a* et *b*. — Exemples de « sauts » que présente ce même potentiel au cours de stimulations par chocs d'intensité régulièrement croissante, montrant le caractère polyaxonal de chaque zone de jonction neuro-musculaire.

Ces résultats se trouvent en accord avec les données anatomiques. On sait ([2]) que les fibres du muscle profond reçoivent, chez la Tanche comme dans la très grande majorité des Téléostéens, une innervation motrice largement multiple : un certain nombre de terminaisons nerveuses se trouvent échelonnées sur toute la longueur de chaque fibre, dont le nombre et la répartition rendent compte du caractère distribué du potentiel local détecté réellement. On sait également que chacune de ces terminaisons nerveuses est complexe : les axones moteurs cheminent, jusqu'à leur extrémité, en petits trousseaux dans lesquels ils se trouvent le plus généralement au nombre de deux ou trois, et se terminent au voisinage immédiat les uns des autres. Cette disposition permet, semble-t-il, d'interpréter chacun des sauts que présente le potentiel local lorsque croît l'intensité de la stimulation comme la conséquence de la mise en jeu d'un axone supplémentaire.

L'ensemble de ces résultats confirme le caractère très particulier, déjà suggéré par la seule étude anatomique, du muscle latéral profond, rapide, de la Tanche : avec leurs potentiels locaux distribués et accompagnés d'une réponse mécanique (qui n'est pas de type tout ou rien mais peut être graduée suivant le nombre des axones moteurs mis en jeu) et leur potentiel propagé (?) plus ou moins abortif, ses fibres s'opposent à celles des muscles rapides des autres Vertébrés étudiés jusqu'ici. De tels caractères de la jonction neuro-musculaire ne se retrouvent, dans le cadre d'une contraction rapide, que dans la musculature des Crustacés — laquelle présente par ailleurs des particularités qui lui sont tout à fait propres —

après stimulation d'un axone moteur de grand diamètre (4), (5). On sait d'autre part qu'une jonction de ce type est au contraire caractéristique du système moteur lent décrit chez les Anoures.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) A. Barets, *Arch. Anat. micr.*, **41**, 1952, p. 305.
(2) A. Barets, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 1420.
(3) S. W. Kuffler, *Arch. exp. Pathol. Pharmakol.*, **220**, 1953, p. 116.
(4) B. Katz et S. W. Kuffler, *Proc. Roy. Soc.* B, **133**, 1946, p. 374.
(5) P. Fatt et B. Katz, *J. exp. Biol.*, **30**, 1953, p. 433.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la réserpine sur l'appareil génital de la Ratte adulte.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration sous-cutanée de 50 μg de réserpine, supprime après 3 à 4 jours de traitement, la kératinisation vaginale et provoque des modifications régressives de l'ovaire et du tractus génital. Les hormones sexuelles, benzoate d'œstradiol et progestérone, s'avèrent incapables de corriger les modifications induites par la réserpine. La sensibilité des récepteurs sexuels n'est pratiquement pas changée.

Nous avons précédemment montré (1) que la réserpine, alcaloïde extrait du *Rauwolfia Serpentina*, dont on connaît les propriétés hypotensives et sédatives (2), (3) exerce aussi une action très nette sur le cycle œstral de la Ratte. Trois à quatre jours après l'injection quotidienne de 50 μg de réserpine (*Serpasil Ciba*), la kératinisation vaginale cesse pour être remplacée par un état de diœstrus. Des faits analogues ont également été constatés par Gaunt (4) et P. Desaulles (5).

En vue de déterminer les causes de cette perturbation nous avons examiné les ovaires et le tractus génital de rattes, pesant 160-180 g, traitées par la réserpine ou par une association de réserpine et d'hormones sexuelles : benzoate d'œstradiol et progestérone.

Les durées de traitement et les doses des substances administrées sont indiquées dans le tableau qui résume les principaux résultats.

L'administration de réserpine modifie très rapidement la structure de l'ovaire, elle provoque une diminution du nombre des follicules, un développement exagéré de l'interstitiel et une involution prématurée des corps jaunes. Ces modifications deviennent déjà manifestes six à huit jours après l'institution du traitement et augmentent avec sa poursuite. L'atrésie folliculaire n'intéresse toutefois que les grands et moyens follicules, les éléments jeunes restent longtemps indemnes et sont encore susceptibles d'évoluer après l'arrêt du traitement.

Traitement.	Dose (μg).	Durée (jours).	Ovaire.	Utérus.	Cycle vaginal.
Réserpine	50	15 35	Forte atrésie folliculaire. C. jaunes régressés. Intersticiel diminué	Atrophie des glandes. Chorion compact	Diœstrus permanent
Benzoate d'œstradiol	0,3	15	Légère atrésie folliculaire. C. jaunes normaux	Glandes bien développées. Chorion congestionné	Pro-œstrus permanent
Benzoate d'œstradiol	0,6	15	Légère atrésie folliculaire. C. jaunes, début de vacuolisation	Glandes très développées Chorion très congestionné	Pro-œstrus fréquent
Réserpine + Benzoate d'œstradiol	50 0,3	15	Forte atrésie folliculaire. Début d'involution des C. jaunes	Glandes bien développées.	Diœstrus
Réserpine + Benzoate d'œstradiol	50 0,6	15	Forte atrésie. Interstitiel très développé. Transformation vacuolaire des C. jaunes	Glandes bien développées. Métaplasie épithéliale	Diœstrus
Réserpine + Benzoate d'œstradiol	50 1	15	Forte atrésie. Transformation vacuolaire des C. jaunes	Forte métaplasie épithéliale	Deux kératinisations
Réserpine + Progestérone	50 10	35	Légère atrésie. Faible altération des C. jaunes	Forte atrophie des glandes. Chorion compact	Trois à quatre kératinisations
Réserpine + Progestérone	50 10	35	Légère atrésie. Début de vacuolisation des C. jaunes	Même aspect	Quatre à cinq kératinisations

Le tractus génital présente des signes de déficience hormonale très marqués : l'utérus est pâle, filiforme; par ses glandes atrophiques et son chorion compact il rappelle celui du castrat. La paroi vaginale est mince et l'activité mitotique de l'épithélium malpighien est réduite.

Ces signes de déficience hormonale nous ont incité à traiter trois groupes de rattes par une association de réserpine et de benzoate d'œstradiol à différentes doses et deux autres groupes par une association de réserpine-progestérone. Le benzoate d'œstradiol corrige l'atrophie utérine, mais est incapable de s'opposer aux modifications ovariennes et de rétablir un cycle œstral normal. La progestérone freine un peu l'involution ovarienne et permet d'obtenir quelques kératinisations vaginales irrégulièrement espacées. L'utérus par contre reste atrophique et sa diminution pondérale est encore de 70 %.

Dans une troisième série d'expériences nous avons essayé de voir si la réserpine ne modifie pas la sensibilité aux hormones sexuelles de l'utérus et du vagin. Des expériences faites sur quatre groupes de rattes castrées et traitées respectivement par 0,3 et 0,6 μg d'œstradiol ou par une association de cette hormone avec la réserpine fournissent des résultats

analogues : forte hypertrophie utérine et kératinisation vaginale sensiblement identique pour les groupes correspondants. La réserpine ne modifie donc pas la sensibilité des récepteurs sexuels à l'œstradiol.

Nos observations conduisent à penser que les modifications de l'appareil génital observées sous l'effet de la réserpine ne sont pas dues à une action directe sur l'ovaire ou les récepteurs génitaux, mais plutôt secondaires à une perturbation du mécanisme de sécrétion gonadotrope de l'hypophyse. L'aspect cytologique de l'antéhypophyse de ces animaux qui sera prochainement décrit plaide en faveur de cette hypothèse.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) L. MERCIER-PAROT et H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1935.

(2) H. J. BEIN, F. GROSS, J. TRIPOD et R. MEÏER, *J. Suisse Med.*, 83, 1953, p. 1007.

(3) R. MEÏER, J. H. BEIN, F. GROSS, J. TRIPOD et H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 961.

(4) A. GAUNT, A. RENZI, N. ANTONCHAK, G. J. MILLER et M. GILMAN, *Ann. New-York Ac. Sc.*, 59, 1954, p. 22.

(5) P. DESAULLES, Communication personnelle.

ENDOCRINOLOGIE. — *Existence d'hormones stéroliques dans l'organisme de l'embryon de Poulet au cours de sa différenciation sexuelle.* Note (*) de MM. **ROLAND STOLL** et **ROLAND MARAUD**, présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs mettent en évidence l'élimination de 17 cétostéroïdes et de phénolstéroïdes par l'embryon de Poulet, dès le début de la différenciation sexuelle. Cette observation indique la présence d'hormones stéroliques dans la circulation embryonnaire, au cours de ce phénomène.

Durant l'ontogenèse normale, le tractus génital de l'embryon des Vertébrés se différencie dans un sens conforme au sexe génétique, grâce à l'intervention de substances inductrices de nature inconnue.

L'idée a été émise que des hormones stéroliques voisines des hormones génitales de l'adulte jouent ce rôle. L'interprétation est controversée, puisque de telles hormones n'ont pas été identifiées au cours de la différenciation sexuelle (1). La mise en évidence de substances à activité androgène chez les embryons de Veau [E. B. Womack et F. C. Koch (2); J. Atsumi (3); A. Raynaud (4)] et de Poulet [P. Leroy (5)] est intéressante à d'autres égards, mais ne résout pas le problème posé, car elle intéresse une période où la différenciation sexuelle est pratiquement réalisée.

D'un autre côté, J. Riboulleau (6), par des tests biologiques, détecte la présence d'un œstrogène dans l'œuf de la Poule lorsqu'il est fécondé. Dès la mise en incubation, son taux tombe à une valeur faible, pour remonter entre 12 et 16 jours chez l'embryon mâle. L'auteur ne décèle

pas d'androgène et admet que l'œstrogène dont il ne précise pas la nature, résulte de l'activité d' « organisateurs embryonnaires ».

En fait, si des hormones sexuelles stéroliques interviennent effectivement dans la différenciation du sexe, on peut s'attendre à retrouver leurs formes d'excrétion.

Dans cet ordre d'idée, nous avons recherché la présence éventuelle des 17 cétostéroïdes neutres et des phénolstéroïdes dans les liquides amniotique et allantoïdien de l'embryon de Poulet, en utilisant les méthodes préconisées par Jayle [7]. On sait en effet, que l'élimination de ces substances traduit la présence dans l'économie, de diverses hormones stéroïdes d'origine gonadique ou surrénalienne dont certaines sont androgènes ou œstrogènes.

Nos investigations ont porté sur la période de différenciation de la gonade et des canaux de Müller (6 jours et demi à 10 jours) et également sur la seconde partie de l'incubation.

Les observations nous amènent aux conclusions suivantes :

1° Dès le début de la différenciation sexuelle, à 6 jours et demi, l'embryon de Poulet élimine des 17 cétostéroïdes neutres. Leur excrétion dans les liquides annexiels se poursuit ultérieurement en quantité progressivement croissante, pendant et après la différenciation du sexe (tableau).

Quantités, en microgrammes par sujet, des 17 cétostéroïdes neutres éliminés dans les liquides annexiels de l'embryon de Poulet au cours de son développement.

Age (jours)......	6 1/2	7	8	10		13		17	
Sexe............	♂ et ♀			♂	♀	♂	♀	♂	♀
Nombre de sujets.	54	30	30	14	12	8	10	7	3
17 cétostéroïdes..	Traces	4	5,6	4,7	6,2	19	20,2	18	43

De 6 jours et demi à 8 jours, période de la différenciation sexuelle, les deux sexes ne peuvent être séparés à l'examen macroscopique, et sont confondus lors des dosages.

Il ne nous paraît pas possible d'affirmer actuellement une différence significative dans l'excrétion de ces stéroïdes, suivant le sexe du sujet.

2° L'embryon de Poulet rejette également des phénolstéroïdes que nous avons identifiés au cours de la différenciation sexuelle. Ils atteignent des quantités relativement élevées, puisqu'à 8 jours chaque sujet élimine en moyenne 2,2 μg de phénolstéroïdes et 1,5 μg de folliculine dosés par référence à une solution d'œstrone de taux connu. Ainsi, à égalité de volume, la teneur des liquides annexiels en œstrogène est environ 20 fois plus élevée que celle des urines de la Femme en phase folliculinique.

3° L'élimination de ces deux types de substances signe la présence d'hormones stéroliques en circulation dans l'embryon de Poulet du début de la différenciation sexuelle jusqu'à la fin de l'incubation. Tout rapprochement actuel avec les résultats de Riboulleau reste encore prématuré,

car nous ignorons le lieu d'élaboration des substances que nous avons mises en évidence.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) *Colloque sur la différenciation sexuelle chez les Vertébrés* (*Colloques Internationaux du C. N. R. S., Arch. Anat. Micr. et Morphol. Exp.*, 39, 1950.

(2) *Endocrinology*, 16, 1932, p. 267.

(3) *J. Chosen Med. Ass.*, 29, 1939, p. 251.

(4) *Act. Scient. et Indust.*, 1942, p. 925-926.

(5) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 520.

(6) *Substances hormonales dans l'œuf et l'embryon des Oiseaux* (*Thèse Pharmacie*, Paris, 1939).

(7) *Techniques de Laboratoire*, Masson et Cie, Paris, 2, 1955, p. 166.

BIOLOGIE. — *Croissance phototropique chez les Bryozoaires du genre* Bugula. Note de M. **Yves Aymes**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans les rameaux de Bryozoaires du genre *Bugula* observés au laboratoire, le bourgeonnement terminal est en général arrêté. Le bourgeonnement des blastozoïdes par de jeunes oozoïdes provenant de larves récemment fixées cesse également assez rapidement. Par contre, on peut suivre, dans les conditions du laboratoire, le développement de diverses formations d'origine cystidiale et d'aspect stolonial, capables de différencier des zoïdes sur un ou deux rangs :

1° Les « rameaux adventifs » bourgeonnants décrits par M. Abeloos (1) chez *Bugula neritina* L., qui sortent par l'ouverture d'une loge et constituent, durant quelques jours avant leur allongement, une massue fortement pigmentée;

2° Les stolons bourgeonnants, d'aspect analogue aux précédents, qui se développent sur des fragments isolés des gros stolons variqueux fixant normalement les colonies au substratum;

3° Les crampons adhésifs qui se développent, à partir des faces latérales ou des sections, sur les loges proximales d'un fragment de rameau isolé d'une colonie.

L'allongement de toutes ces formations est dû à l'activité de leur extrémité apicale.

La croissance terminale des stolons bourgeonnants des deux premières catégories est nettement influencée par la direction de l'éclairement. Mes premières observations ont porté sur des stolons de *Bugula avicularia* L. En modifiant, tous les quatre ou cinq jours, la direction du faisceau lumineux, j'ai obtenu, chaque fois, une brusque déviation vers la source lumi-

neuse de la croissance du stolon, déviation qui devient apparente, un ou deux jours après le changement de direction du faisceau, sous l'aspect d'un coude dont l'angle peut atteindre 90°. Le stolon, ainsi induit à s'allonger en ligne brisée, continue à différencier des zoïdes.

J'ai obtenu des résultats analogues, chez *Bugula neritina*, en éclairant des rameaux adventifs ou des stolons bourgeonnants secondaires. Dans le premier cas, lorsqu'on éclaire le rameau adventif encore au stade de massue, la croissance subséquente du rameau s'effectue d'emblée directement vers la source lumineuse. Par contre, lorsqu'on éclaire un rameau adventif en voie de croissance active, celui-ci ne prend souvent pas immédiatement la direction de la source, mais s'infléchit vers elle progressivement. Il semble donc que la durée de l'éclairement nécessaire pour induire une même courbure phototropique soit plus longue pour un bourgeon en voie de croissance que pour un bourgeon encore latent.

J'ai constaté l'existence d'une sensibilité à la lumière analogue dans les premiers bourgeons issus de l'oozoïde et dans les bourgeons terminaux des rameaux des colonies, dans les rares cas où j'ai pu observer leur croissance normale.

Dans tous les cas, la région sensible à la lumière où la courbure peut être induite est la zone terminale de croissance et la courbure phototropique résulte vraisemblablement d'une inégalité de croissance entre la face directement exposée à la lumière et la face opposée.

Chez *Bugula neritina*, il existe, dans les cellules mésodermiques, un pigment figuré soluble dans l'eau, étudié par G. Villela ([2]), qui peut exister sous deux formes, l'une oxydée pourpre, l'autre réduite jaune, toutes deux observables dans les cellules vivantes. Il est possible que ce pigment intervienne dans le métabolisme cellulaire. Il est toujours abondant dans la zone terminale de croissance des stolons bourgeonnants et il est possible qu'il intervienne dans le mécanisme de la courbure phototropique. J'ai obtenu une courbure phototropique en exposant des bourgeons à la lumière verte, qui correspond à la bande principale d'absorption de ce pigment dans le visible.

En résumé, la croissance terminale des stolons bourgeonnants de *Bugula neritina* et B. *avicularia* s'oriente vers une source lumineuse. En modifiant la direction du faisceau lumineux, on provoque à volonté une brusque courbure phototropique.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 654.

([2]) *Proc. Soc. exp. Biol.*, New-York, 68, 1948, p. 531

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'existence de territoires de régénération des péréiopodes de l'Isopode* Sphæroma serratum (*Fab.*). Note de M[lle] **Renée Audoinot**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'extirpation complète de territoires morphogénétiques de régénération chez les Arthropodes, réalisée par J. Bourdon [1] pour les ébauches imaginales du Coléoptère *Timarcha gœttingensis* (L.), n'a pu être obtenue ni chez les Crustacés Décapodes [2], ni chez les Araignées [3].

J'ai repris l'étude de ce problème sur les péréiopodes de l'Isopode *Sphæroma serratum*, dont l'article coxal (plaque coxale) est anatomiquement annexé au thorax, la limite coxo-tergale étant indiquée du côté dorsal par une suture.

1° Lorsque la patte est sectionnée au niveau de l'articulation du basis avec la plaque coxale, elle peut être régénérée au bout d'une mue avec tous ses articles, qui se différencient en direction basifuge [4]. La cavité articulaire coxale n'est pas remaniée pour s'adapter à la patte miniature régénérée.

2° Si on extirpe complètement la plaque coxale, en laissant en place le reste de l'appendice maintenu par les quatre muscles moteurs qui le relient au thorax, la plaque coxale peut être régénérée au bout d'une mue, mais la cavité articulaire régénérée est trop petite pour les condyles articulaires du basis qui ne subissent cependant aucun remaniement par morphallaxie.

3° Une extirpation complète de la patte et de la plaque coxale dépassant la suture coxo-tergale et empiétant sur le territoire thoracique est suivie d'une régénération dans tous les cas (30 sur 120 environ) où elle permet la survie de l'opéré et l'accomplissement de la première mue post-opératoire. Après celle-ci,on n'observe en général qu'une cicatrisation ou la mise en place d'une petite ébauche de plaque coxale. Mais, après la seconde mue post-opératoire, la régénération de la plaque coxale et de la patte est complète. La différenciation du régénérat est encore basifuge.

Ainsi, l'extirpation totale de tous les territoires épidermiques chitinisés se rattachant à l'appendice, place coxale comprise, n'empêche pas la régénération complète de l'organe.

Si l'on suppose que les propriétés spécifiques des territoires de régénération des Arthropodes ont pour substrat le tissu épidermique, il faut admettre qu'il n'existe pas de territoire de régénération limité à l'appendice : le territoire morphogénétique capable de régénération engloberait les portions du thorax voisines de la base de l'appendice.

Mais il demeure possible qu'un territoire de régénération propre à l'appendice ait pour substrat de ses propriétés spécifiques non l'épiderme, mais

les tissus mésodermiques. En effet, dans les extirpations aussi proximales que possible que j'ai pu réaliser, les muscles moteurs de la patte et le tissu conjonctif de la région n'étaient sans doute pas complètement absents. Des interventions d'un autre type seraient nécessaires pour exclure cette possibilité.

Il est à remarquer que, dans les ablations intéressant l'une seulement des surfaces articulaires de l'articulation basis-plaque coxale, la surface régénérée n'est pas immédiatement coaptée à la surface intacte par une morphallaxie de celle-ci. La coaptation des surfaces ne se réalise que secondairement, à mesure que la partie régénérée s'accroît. Par contre, lorsque plaque coxale et basis sont régénérés simultanément, les surfaces articulaires sont d'emblée coaptées. Cependant, la coaptation dans l'arthrogénèse ne résulte sans doute pas uniquement d'une interaction mécanique entre les surfaces articulaires en contact, mais aussi des corrélations entre les parties du champ morphogénétique dont le fonctionnement préside au développement et à la régénération de l'organe.

En résumé, la régénération des péréiopodes du Sphérome demeure possible après extirpation de la totalité des pièces chitinisées de l'appendice, de la plaque coxale et d'une partie du thorax. Le territoire de régénération, s'il existe, englobe une partie du thorax ou possède un substratum mésodermique. Les surfaces de l'articulation coxale ne sont d'emblée coaptées que lorsqu'elles sont régénérées simultanément.

(1) *Bull. Biol. France Belgique*, 71, 1937, p. 466.
(2) L. Nouvel-Van Rysselbergh, *Thèse*, Paris, 1935.
(3) P. Bonnet, *Thèse*, Toulouse, 1930.
(4) M. Abeloos et L. Potier, *C. R. Soc. Biol.*, 94, 1951, p. 1529.

BACTÉRIOLOGIE. — *Les bactériocines sont-elles des substances antigéniques ?* Note de M. **Yves Hamon** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les bactériocines : colicines et pyocines, injectées aux lapins, provoquent la formation d'anticorps neutralisants et précipitants. Le titre limite du pouvoir neutralisant atteint généralement 1/200e. L'emploi des méthodes sérologiques dans l'étude des bactériocines revêt une importance certaine (classification de ces agents, dissociation des complexes antibiotiques et recherches diverses).

Les bactériocines sont des substances antibiotiques élaborées par les Entérobactériacées (colicines) (2), (3) et par les souches de *Pseudomonas pyocyanea* (pyocines) (4), (5). Elles possèdent une activité létale, une structure particulaire, une nature protéique; leur gamme d'activité bien délimitée, s'étend d'une part aux Entérobactériacées (colicines), d'autre part aux Pseudomonadacées (pyocines).

Ces substances, injectées à un animal, se comportent-elles comme des antigènes ?

Les essais infructueux de A. Gratia [6] et de P. Fredericq [7], nous ont incité à reprendre l'étude de cet important problème : une protéine peut-elle ne pas être antigénique ?

Nous nous sommes adressé à des bactériocines dont il est possible d'obtenir facilement des préparations bien tolérées par l'animal et de titre élevé : nous avons choisi par des souches d'*E. coli* et de *Pseudomonas pyocyanea* qui élaborent leur antibiotique en milieu non choquant pour l'animal, constitué principalement ou exclusivement d'eau peptonée obtenue par hydrolyse trypsique (eau peptonée Vaillant 5 B).

Les souches utilisées possèdent, en outre, la propriété d'être inductibles par les rayons ultraviolets [4], [8] ce qui permet d'obtenir de hautes concentrations de bactériocine dans le milieu précité (inhibition aux dilutions 10^{-3} ou 10^{-4}). De plus, l'irradiation des cultures étudiées ici fournit des préparations contenant une seule bactériocine. Des lapins jeunes (2 kg) de races variées, ont reçu trois injections intrapéritonéales par semaine d'une dilution au 1/10[e] en eau physiologique des différentes bactériocines (deux lapins pour chaque bactériocine). Après trois semaines, les lapins saignés à blanc, ont fourni des sérums neutralisants dont les titres figurent dans le tableau.

Titrage des différents sérums.

Cultures bactériocinogènes.	Milieux employés pour irradiation.	Titre de la colicine.	Dilutions des différents sérums. 1/10.	1/100.	1/200.	1/500.	1/1000.	Sérums lapins neufs.
Ec. 153 (1).....	EPV/10	IT. 10^{-3}	NT	NT	NP	o	o	o
Ec. 153 (2).....	EPV/10	IT. 10^{-3}	NT	NP	o	o	o	o
Ec. 153 (3).....	EPV/10	IP. 10^{-4}	NT	NT	NP	?	o	o
Ps. C 5 (1).....	EPV 12 cm³	IP. 10^{-2}	NT	NT	NP	o	o	o
Ps. C 5 (2).....	eau φ 80 cm³	IP. 10^{-3}	NT	NT	NT	NP ?	o	o
Ec. TR2′ (1)...	(EPV9+B1)/10	IP. 10^{-3}	NT	NT	NT	NP	o	o
Ec. TR2′ (2)...	(EPV9+B1)/10	IP. 10^{-3}	NT	NT	NP	o	o	o
Ps. C 10.......	(EPV9+B1)/10	IT. 10^{-2}	NT	NT	NT	NT ?	o	o

Légende :

Ec. 153 = *E. coli* souche n° 153. Ps. C 5 = *Ps. pyocyanea* souche C 5.
EPV/10, eau peptonée Vaillant 5B diluée au 1/10[e] en eau physiologique ;
eau φ, eau physiologique ;
(EPV9 + B1)/10, eau peptonée Vaillant 5B, 9 cm³ + bouillon, 1 cm³ + eau physiologique, 90 cm³ ;
IT. 10^{-3}, inhibition totale à la dilution 10^{-3} ; IP. 10^{-4}, inhibition partielle à la dilution 10^{-4} ;
NT, neutralisation totale ;
NP, neutralisation partielle ;
o, pas de neutralisation.

Les sérums ainsi obtenus contiennent également des anticorps précipitants. Leur action est spécifique. La méthode de P. E. Howe [2] nous a

permis de localiser les anticorps dans les globulines du sérum et de concentrer ces anticorps.

Comme la sérologie des virus et en particulier des phages, la sérologie des bactériocines revêt une importance considérable : *a.* cette méthode peut être utilisée pour classer ces antibiotiques en indiquant l'identité ou la parenté sérologique des deux préparations, ou, au contraire, en excluant toute parenté; *b.* elle peut permettre de reconnaître et d'isoler les différents composants des complexes antibiotiques de colicines ([10]), ([11]) et de pyocines; *c.* elle permet, en outre, de savoir si une souche bactériocinogène est également lysogène en éliminant l'action antibiotique de la bactériocine par le sérum neutralisant.

L'obtention des anticorps neutralisant et précipitant les bactériocines démontre que ces protéines antibiotiques n'échappent pas à la règle selon laquelle toutes les protéines sont antigéniques.

([1]) Avec la collaboration technique de P. Ducrest et Y. Peron.

([2]) P. Fredericq, *Ann. Inst. Pasteur*, **84**, 1953, p. 294.

([3]) Y. Hamon, *Ann. Inst. Pasteur*, **88**, 1955, p. 193.

([4]) F. Jacob, *Ann. Inst. Pasteur*, **86**, 1954, p. 149.

([5]) Y. Hamon, *Ann. Inst. Pasteur*, 1956 (en préparation).

([6]) *C. R. Soc. Biol.*, **93**, 1925, p. 1040.

([7]) *C. R. Soc. Biol.*, **146**, 1952, p. 1624.

([8]) F. Jacob, L. Siminovitch et E. Wollman, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1500.

([9]) *J. Biol. Chem.*, **49**, 1921, p. 93.

([10]) A. Gratia et P. Fredericq, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **29**, 1947, p. 354.

([11]) Y. Chabbert, *Ann. Inst. Pasteur*, **79**, 1950, p. 51.

Au cours de ce travail, nous avons appris que Gœbel et coll. (*Nature*, **176**, 1955, p. 700), avaient obtenu un sérum neutralisant une colicine, préalablement purifiée par voie chimique.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National français de Mécanique, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union Internationale de Mécanique**, qui se tiendra à Bruxelles, du 28 août au 2 septembre 1956, est ainsi composée : MM. **Joseph Pérès**, **Maurice Roy**, Membres de l'Académie.

Sur la proposition du Comité National de Géographie, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union Géographique Internationale**, qui se tiendra à Rio de Janeiro, du 9 au 18 août 1956, est ainsi composée :

MM. **Georges Poivilliers**, Membre de l'Académie, **Théodore Monod**, **Henri Gaussen**, Correspondants, **Maximilien Sorre**, **Robert Perret**, **Louis Hurault**, **André Libault**, **Pierre Birot**, **Jules Blache**, **Georges Chabot**, **Jean Dresch**, Mlle **Myriem Foncin**, MM. **Maurice Pardé**, **Charles Robequain**, **Pierre George**, Mme **Jacqueline Beaujeu**, MM. **Jean Robert**, **Henri Enjalbert**, **Louis Papy**, **Francis Ruellan**, **Robert Capot-Rey**, **André Allix**, **René Clozier**, **Pierre Deffontaines**, **Max Derruau**, **Paul Fénelon**, **Paul Veyret**, Mme **Germaine Veyret**, MM. **Maurice Le Lannou**, **Pierre Monbeig**, **Hildebert Isnard**, **André Journaux**, **Jean Pouquet**, **Jean Sermet**, **Jean Tricart**, **André Cailleux**.

Sur la proposition du Bureau de l'Académie, le **Comité National d'Histoire et Philosophie des sciences** est ainsi constitué :

MM. **Gabriel Bertrand**, **Maurice Caullery**, **Louis de Broglie**, **Joseph Pérès**, **René Souèges**, **Robert Courrier**, **André Danjon**, **Pierre-Paul Grassé**, **Émile Guyénot**, **Jean Piveteau**, Membres de l'Académie, **Gaston Bachelard**, Membre de l'Académie des sciences morales et politiques, **Georges Bouligand**, Correspondant, **Edmond Bauer**, **Charles Bedel**, **Charles Brunold**, **Georges Canguilhem**, **Albert Chatelet**, **Maurice Daumas**, **Jean-Louis Destouches**, **René Dubarle**, **René Dugas**, Mme **Paulette Février**, MM. **Pierre Huard**, **Jean Itard**, **Jean Jacques**, **Alexandre Koyre**, **Raoul-Michel May**, **René Poirier**, **Jean Rostand**, **René Taton**, Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, M. **Ernest Wickersheimer**.

Sur la proposition de la Commission des Unions scientifiques, les trois vœux suivants sont adoptés :

1° *Crédits destinés à permettre aux spécialistes français qualifiés de prendre part en nombre convenable aux Réunions scientifiques internationales :*

L'Académie des sciences,

considérant que le nombre des assemblées générales des Unions scientifiques internationales, congrès, colloques et autres réunions scientifiques internationales est, chaque année, plus élevé, et qu'il importe grandement que la France puisse y être convenablement représentée par ses spécialistes qualifiés,

émet le voeu,

que les crédits actuellement mis à la disposition de la Direction du Service des Relations Culturelles au Ministère des Affaires étrangères et du Service universitaire des Relations avec l'Étranger au Ministère de l'Éducation Nationale soient considérablement augmentés, et que des chapitres spéciaux soient envisagés pour ceux de ces crédits qui sont réservés aux réunions scientifiques.

2° *Crédits nécessaires à la délégation française au XXe Congrès international de Géologie :*

L'Académie des sciences,

considérant que le XXe Congrès international de Géologie, qui doit se tenir à Mexico, du 4 au 11 septembre 1956, constitue une réunion scientifique d'une importance d'autant plus grande qu'elle fait suite au Congrès de même nature qui s'est tenu à Alger, en 1952, et qui a eu, dans les milieux scientifiques internationaux, un retentissement considérable,

Émet le voeu,

qu'un crédit important soit mis à la disposition du Comité national de Géologie pour assurer les frais de mission de la délégation de 43 géologues de la France métropolitaine ou d'Outre-mer, qu'elle a constituée.

3° *Crédits nécessaires à la délégation française au Xe Congrès international d'Entomologie :*

L'Académie des sciences,

considérant que le Xe Congrès international d'Entomologie qui doit avoir lieu à Montréal, du 17 au 25 août 1956, constitue une réunion d'autant plus importante qu'elle se tient dans un pays de langue française et que les savants canadiens insistent pour que la délégation française soit aussi nombreuse que possible,

Émet le voeu,

qu'un crédit important soit mis à la disposition du Comité national des sciences biologiques pour assurer les frais de mission de la délégation de 32 savants de la France métropolitaine ou d'Outre-mer, qu'elle se propose de constituer.

La séance est levée à 16 h 30 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 MARS 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu le 28 février, de M. **Frédéric Riesz**, Correspondant pour la Section de Géométrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Gaston Julia**.

M. le **Président** signale la présence de M. **Frans Van den Dungen**, Correspondant de l'Académie, Professeur à l'Université de Bruxelles et M. **Arnaud Denjoy** celle de M. **Jean Karamata**, Professeur aux Universités de Belgrade et de Genève. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Altérations nucléolaires sous l'influence de la chaleur*. Note de M. **Pierre Dangeard**.

L'action de la chaleur ou d'une température anormalement élevée sur le déroulement de la mitose a été souvent étudiée. Il existe, par contre, beaucoup moins de travaux sur l'influence de tels facteurs sur le noyau au repos ou interphasique. Au cours de recherches poursuivies sur les modifications du chondriome et sur sa destruction par un traitement thermique (1), nous avons eu l'occasion d'observer de remarquables altérations nucléolaires et, comme celles-ci se sont montrées avec des caractères très analogues chez presque toutes les plantes étudiées, il nous a semblé que ces altérations nucléolaires devaient avoir une signification importante dans la vie cellulaire et nous apporter d'utiles renseignements sur le rôle encore mal connu de l'appareil nucléolaire.

Les modifications que nous avons observées consistent le plus souvent

en des extrusions nucléolaires plus ou moins grosses et plus ou moins nombreuses qui donnent aux nucléoles une apparence bourgeonnante : le résultat obtenu est une multiplication du nombre des nucléoles ou même une véritable pulvérisation de la substance nucléolaire. Les fragments nucléolaires, au début, sont rattachés encore au nucléole principal au moyen d'une substance chromophobe, puis ils se détachent et deviennent indépendants. Ces altérations nucléolaires s'accompagnent souvent de la création, au sein des nucléoles, de vacuoles claires et le nucléole apparaît comme criblé de très petites bulles ou encore occupé par une seule grande vacuole entourée d'une écorce très chromatique. On a l'impression que la substance nucléolaire subit des changements et des remaniements très importants (*fig.* 1, F, G).

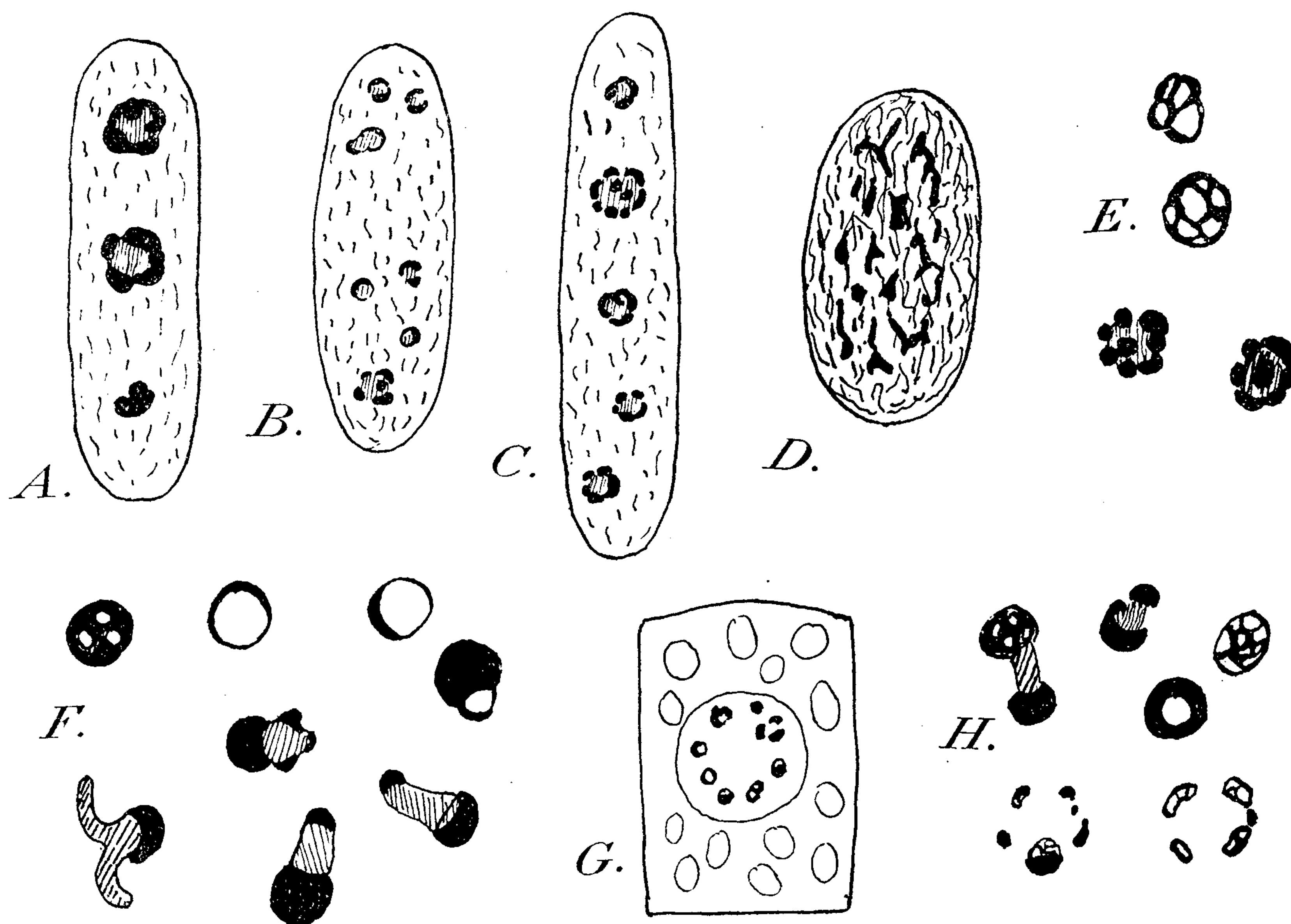


Fig. 1. — A-D, noyaux de Pin maritime pris dans la radicule et montrant des altérations nucléolaires sous l'influence de la chaleur; D est un noyau prophasique; A, B, C sont des noyaux quiescents (demi-schématique); E, nucléoles modifiés dans la radicule de la Fève après traitement 15 s à 55°; F, nucléoles de la radicule de Maïs après 16 h à 41-42°; G, cellule entière avec nucléoles multiples (même exemple); H, nucléoles modifiés de Haricot dans une radicule soumise à 41-42°, pendant 7 h.

La description précédente s'applique surtout aux nucléoles observés dans la radicule de Maïs. Dans un autre exemple, le Pin maritime, toujours dans la radicule, les nucléoles avant de se fragmenter se boursouflent et deviennent hétérogènes (*fig.*, A, D). Ils prennent souvent une apparence

mûriforme. On y reconnaît plusieurs masses chromatiques disposées en cercle et réunies par une substance chromophobe (*fig.* C); ces masses finissent par se séparer ce qui aboutit, comme précédemment, à une multiplication du nombre des nucléoles (*fig.* B).

Dans le Haricot, les altérations nucléolaires ressemblent beaucoup à celles observées dans le Maïs : le nucléole montre des alvéoles à son intérieur; il pousse une ou plusieurs protubérances et il se résout en des corps chromatiques divers plus ou moins nombreux (*fig.* 1, H); à la fin le nucléole semble avoir disparu parce qu'il se montre résolu en fragments de petite taille.

Chez d'autres plantes comme le Pois, la Fève, la Courge, le Ricin, nous avons retrouvé, dans les radicules, des altérations nucléolaires consistant en des nucléoles vacuolisés, boursouflés, fragmentés ou comme pulvérisés.

Les altérations dont il s'agit ont été obtenues dans des conditions permettant, en général, la survie des radicules et, par conséquent, elles font partie des modifications du type réversible; au bout de quelque temps de retour aux températures normales, elles régressent de telle sorte que les nucléoles reprennent peu à peu leur apparence habituelle, mais il arrive cependant qu'elles soient conservées encore après plusieurs jours.

Le tableau suivant indique quelques-unes des conditions dans lesquelles ont été obtenues, pour diverses radicules, les altérations nucléolaires les plus remarquables :

	Températures (° C).	Durée d'action.	Conditions de fixation ayant permis les observations.
Pin maritime.......	39-40	4 à 24 h	Immédiate
	45-46	1 h 1/4	Après 24 h de retour aux températures normales
Maïs..............	39-40	16 à 30 h	Immédiate
	41-42	2 à 24 h	»
Haricot............	41-42	7 h	Immédiate et après 24 h de retour aux températures normales
Pois...............	39	3 h	Immédiate
	41-42	1 h	»
Fève...............	48	3 mn	»
	55	15 s	»
Lupin blanc........	39-40	3 h 1/2	»
	41-42	1 h	»
Courge............	41-42	24 h	Immédiate et après 24 h de retour aux températures normales
Ricin..............	41-42	1 h	Immédiate

L'examen de ce tableau montre que, dans la plupart des cas, les alté-

rations nucléolaires ont été observées après l'action de températures relativement peu élevées, s'échelonnant entre 39 et 45°. Ces températures qui n'apparaissent pas excessives, ont cependant des effets très marqués sur les cellules si le temps d'action est suffisant : en particulier, en dehors de leur incidence sur le nucléole, elles peuvent être destructrices du chondriome, comme nous l'avons montré.

Ces températures relativement basses, ces temps d'action assez prolongés et le fait que les altérations nucléolaires persistent encore, dans certains cas, après 24 h ou même plus, après le traitement thermique, montrent qu'il s'agit d'un phénomène à déroulement lent, sans répercussions trop fâcheuses sur la vitalité des cellules et qui peut se régulariser à la longue. Dans le Maïs, d'ailleurs, nous avons obtenu des altérations nucléolaires sur des radicules adventives qui avaient pris naissance et qui s'étaient développées entièrement à la température de 39 ou 40°. Les altérations nucléolaires ne sont donc pas incompatibles, à un certain degré du moins, avec des divisions nucléaires et avec le développement des radicules.

Il faut noter toutefois le cas exceptionnel de la Fève où des altérations nucléolaires ont été observées après l'action d'une température de 55° agissant pendant 15 s : les radicules ayant été fixées immédiatement après le choc thermique, il s'agissait donc de modifications très rapides et celles-ci peuvent sans doute s'expliquer par un simple effet physique d'imbibition et de gonflement produit par l'eau, à une température élevée, sur une substance nucléolaire spécialement sensible. Le résultat obtenu est la transformation du nucléole en un réseau chromatique épais (*fig.* 1, E).

Il nous a semblé, par contre, qu'une explication différente, pas seulement physique, mais physiologique, pouvait être envisagée pour les altérations nucléolaires obtenues à une température entre 40 et 45° et surtout pour celles qui se sont produites dans des radicules adventives poussées à 39 ou 40° (cas du Maïs). La réaction, dans ce cas, pourrait être liée au rôle même des nucléoles et correspondre à une exaltation momentanée du pouvoir de synthèse dévolu à ces organites. On sait en effet que les nucléoles sont probablement un lieu de synthèse active des protides. Ainsi M. Hocquette (²) écrit récemment : « On peut... envisager que le nucléole n'est pas un simple lieu d'accumulation de réserves de substances chromatiques en rapport direct avec la mitose, mais une région de synthèse protidique au même titre que les eu-chromocentres et les autres amas chromatiques. »

On conçoit très bien qu'une élévation de température puisse jusqu'à un certain point augmenter cette activité spécifique du nucléole. Cela se traduirait, à l'échelle cytologique, par ces extrusions, ces boursouflures et ces fragmentations en même temps que par la dissociation de la substance nucléolaire en deux constituants principaux, l'un chromophile, l'autre

chromophobe. Ainsi l'étude des altérations nucléolaires sous l'action de la chaleur apporterait une confirmation au rôle présumé des nucléoles dans le métabolisme de la cellule.

(1) P. DANGEARD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1276; *Le Botaniste*, 35, 1951, p. 237-244.
(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 607.

M. **MAURICE DE BROGLIE** présente à l'Académie les *Comptes rendus des séances de la Xe Conférence générale des Poids et Mesures, réunie à Paris en* 1954, dont il a présidé la séance d'ouverture comme Président de l'Académie, et dont les séances suivantes furent présidées par M. **ALBERT PÉRARD**, Directeur honoraire du Bureau international des Poids et Mesures. On y trouve les résolutions importantes prises au cours de la Conférence, notamment sur la définition du mètre et de l'unité de temps.

Il présente également *Les récents progrès du système métrique*, rapport de M. HENRI MOREAU, à cette Conférence.

M. **LOUIS DE BROGLIE** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. SHIMON YIFTAH intitulé : *Constantes fondamentales des théories physiques*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **RENÉ GARNIER** fait hommage à l'Académie du tome II : *Roulement et viration. La formule de Savary et son extension à l'espace*, de son *Cours de Cinématique*. Troisième édition, revue et augmentée.

Sir **CHANDRASEKHARA VENKATA RAMAN** adresse en hommage à l'Académie deux Mémoires intitulés : *The nature of the thermal agitation in crystals* et *The thermal energy of crystals*.

M. **GASTON JULIA** présente à l'Académie le *Livre du Centenaire de la naissance de Henri Poincaré*, 1854-1954.

CORRESPONDANCE.

M. **FRANS VAN DEN DUNGEN**, élu Correspondant pour la Section de Mécanique, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. **WACLAW SIERPINSKI**, Correspondant de l'Académie, et M. **TR. SAVULESCU**, Président de l'Académie de la République populaire Roumaine, au nom de cette Académie, adressent des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Émile Borel*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Géza V. Austerweil. *L'échange d'ions et les échangeurs. Principe et applications.*

2° Annales de l'Institut Henri Poincaré. XIV, fascicule IV. *Sur quelques questions fondamentales de statistique*, par Corrado Gini.

3° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte.* Série A, nos 215, 216, 217. Série D, n° 38.

4° *Collections of a Century. The History of the First Hundred Years of the National Museum of Victoria* (Melbourne), by R. T. M. Pescott. Foreword by Sir Russell Grimwade.

5° National Museum of Victoria, Australia. *Handbook*, n° 1. *The Mammals of Victoria and the Dental Characteristics of Monotremes and Australian Marsupials*, by C. W. Brazenor.

6° Mémorial des sciences physiques. Fascicule LX. *Les cavités électromagnétiques et leurs applications en radiophysique*, par Théo Kahan.

7° A. Delesalle. *Carrés magiques.*

8° National Physical Laboratory (Teddington). *Creep and Fracture of Metals at High Temperatures.* Proceedings of a Symposium held at the National Physical Laboratory, 31st May-2nd June 1954.

9° University of Florida. *Bulletin of the Florida State Museum. Biological Sciences.* Volume I, n° 1.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solution élémentaire d'équations aux dérivées partielles dépendant d'un paramètre.* Note de M. **François Trèves**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On utilise les notations habituelles en Théorie des Distributions. A tout polynome $P(\xi)$ sur R^n, à coefficients complexes, nous associerons l'opérateur différentiel $P(D_x)$ obtenu en remplaçant, dans P, $(\xi_j) j = 1, 2, \ldots, n$ par $(1/2i\pi)(\partial/\partial x_j) j = 1, 2, \ldots, n$. Soit le polynome $P(\xi, \lambda) = \sum_{1}^{r} a_i(\lambda) P_i(\xi)$ sur R^n. Les $a_i(\lambda)$ sont des fonctions complexes de $\lambda \in \Lambda$; Λ est un espace topologique quelconque.

Théorème. — *Si les $a_i(\lambda)$ sont des fonctions continues sur Λ, pour tout $1 \leqq i \leqq r$, et si le degré m de $P(\xi, \lambda)$ est constant sur Λ, alors il existe une famille de distributions $E_x(\lambda)$, dépendant continûment* (¹) *de λ, et telles que, pour chaque $\lambda \in \Lambda$,* $P(D_x, \lambda) E_x(\lambda) = \delta_x$.

On se ramène à prouver le résultat lorsque : 1° Λ est un ouvert relativement

compact de R^ν; 2° $P(\xi, \lambda) = \xi_1^m + \sum_1^\nu \lambda_j Q_j(\xi)$, où $\lambda = (\lambda_1, \ldots, \lambda_\nu) \in \Lambda$ et où $\deg_{\xi_1} Q_j(\xi) \leq m - 1$ pour tout $1 \leq j \leq \nu$.

Marche de la démonstration (²). — Considérant $P(\xi, \lambda)$ comme polynome en ξ_1, à coefficients polynomes en λ et $\xi^\star = (\xi_2, \ldots, \xi_n)$, nous noterons $S(\xi^\star, \lambda)$ l'ensemble des parties imaginaires de ses racines pour chaque couple $(\xi^\star, \lambda) \in \Gamma = R^{n-1} \times \Lambda$. On décompose $P(\xi_1 + it, \xi^\star, \lambda)$ $(t \in R)$ en parties réelle et imaginaire, dont le résultant par rapport à ξ_1 est un polynome $\mathfrak{L}(t, \xi^\star, \lambda)$ en t, $\xi^\star$, λ. $s \in S(\xi^\star, \lambda)$ implique $\mathfrak{L}(s, \xi^\star, \lambda) = 0$. A chaque λ on associe l'ensemble des réels α tels que $\mathfrak{L}(\alpha, \xi^\star, \lambda) = 0$ pour tout $\xi^\star \in R^{n-1}$; lorsque λ parcourt Λ, cet ensemble reste inclus dans un intervalle (γ, β) borné. Choisissons $N > \beta + 1$, et notons V_k[resp. $V_k(\lambda)$] l'ensemble des zéros dans Γ(resp. R^{n-1}) du polynome $\mathfrak{L}(N + 2k, \xi^\star, \lambda)$ en $\xi^\star$, λ(resp. en $\xi^\star$, λ restant fixe dans Λ); $k = 0, 1, \ldots, 2m+1$. $V_k(\lambda)$ est une variété algébrique de R^{n-1}, distincte de R^{n-1} quels que soient λ et k; en particulier, elle est de mesure nulle. Fixons $0 \leq k \leq 2m$ et soit $\mathcal{O}$ une composante connexe de $\complement(V_k \cup V_{k+1})$ telle qu'en l'un de ses points $(\xi^\star, \lambda)$, $S(\xi^\star, \lambda)$ ne rencontre pas l'intervalle réel $I_k = (N + 2k, N + 2k + 2)$. Cela est alors vrai en tout point de $\mathcal{O}$. Nous noterons Ω_k la réunion des composantes qui ont cette propriété. La réunion des Ω_k recouvre $\complement\left(\bigcup_0^{2m+1} V_k\right)$ puisque $S(\xi^\star, \lambda)$ est un ensemble de m objets et que les intervalles I_k sont au nombre de $2m+1$. A l'aide des Ω_k on construit $2m+1$ ouverts $U_k \subset \Omega_k$ ne se rencontrant pas, de réunion U telle que $\complement U \subset \bigcup V_k$. Alors, pour tout $(\xi^\star, \lambda) \in U_k$, on pose $\eta(\xi^\star, \lambda) = N + 2k + 1$; η est une fonction continue et bornée sur U. La distance de $\eta(\xi^\star, \lambda)$ à l'ensemble $S(\xi^\star, \lambda)$ est toujours > 1, et donc $|P(\xi_1 + i\eta(\xi^\star, \lambda), \xi^\star, \lambda)| > 1$ pour tout $\xi_1 \in R$ et tout $(\xi^\star, \lambda) \in U$.

Fixons $\lambda \in \Lambda$ et notons $U_k(\lambda)$ l'ensemble des $\xi^\star$ tels que $(\xi^\star, \lambda) \in U_k$. Pour toute $\varphi \in \mathcal{D}_x$, posons :

$$\langle E_x^k(\lambda), \varphi(x) \rangle = \int_{U_k(\lambda)} d\xi^\star \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hat{\varphi}[\xi_1 + i(N + 2k + 1), \xi^\star]}{P[\xi_1 + i(N + 2k + 1), \xi^\star, \lambda]} d\xi_1,$$

où $\hat{\varphi}(u) = \int_{R^n} \exp[2i\pi(u_1 x_1 + \ldots + u_n x_n)] \varphi(x)\, dx$; ensuite, $E_x(\lambda) = \sum E_x^k(\lambda)$. Pour chaque λ, $E_x(\lambda)$ est une distribution et $P(D_x, \lambda) E_x(\lambda) = \delta_x$. De plus, $E_x(\lambda)$ est une fonction continue de λ. Esquissons la preuve de la dernière assertion. Il suffit de montrer que $F^k(\lambda) = \langle E_x^k(\lambda), \varphi(x) \rangle$ est une fonction continue sur Λ, pour chaque $\varphi \in \mathcal{D}$ et chaque k. Puisque $\eta \in L_\Gamma^\infty$, que $\hat{\varphi}(u) \in \mathcal{S}_u$ et que $|P(\xi_1 + i\eta, \xi^\star, \lambda)| > 1$ sur $R^1 \times U$, il existe une constante $0 < A < +\infty$, telle que la contribution à $F^k(\lambda)$ de la portion de $U_k(\lambda)$,

extérieure à la boule $|\xi^\star| \leqq A$, soit $\leqq \varepsilon$ pour tout k et tout $\lambda \in \Lambda$. Si $B_k(\lambda)$ est la portion intérieure, il existe un voisinage ω de λ tel que la mesure de $\left[B_k(\lambda) \cap \complement B_k(\lambda')\right] \cup \left[B_k(\lambda') \cap \complement B_k(\lambda)\right]$ soit $\leqq \varepsilon$ pour tout $\lambda' \in \omega$. On aboutit à une majoration :

$$|F^k(\lambda) - F^k(\lambda')| \leqq (1 + M)\varepsilon + \int_{B_k(\lambda) \cap B_k(\lambda')} d\xi^\star \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{\varphi}(\xi_1 + i\eta, \xi^\star)| \times \left| \frac{1}{P(\xi_1 + i\eta, \xi^\star, \lambda)} - \frac{1}{P(\xi_1 + i\eta, \xi^\star, \lambda')} \right| d\xi_1,$$

où M ne dépend que de φ, et qui implique donc bien le résultat.

Conséquence. — Soient Ω un ouvert relativement compact de R^n, λ^0 un point quelconque de Λ, E_x (resp. f_x) une solution élémentaire (resp. une solution) quelconque de $P(D_x, \lambda^0)$ [resp. de l'équation homogène $P(D_x, \lambda^0)T_x = 0$]. Il existe une application $\lambda \to E_x(\lambda)$ [resp. $f_x(\lambda)$] de Λ dans $\mathcal{D}'_x$, continue sur Λ, telles que les distributions $P(D_x, \lambda)E_x(\lambda) - \delta_x$ [resp. $P(D_x, \lambda)f_x(\lambda)$], où $\lambda \in \Lambda$, et $E_x(\lambda^0) - E_x$ [resp. $f_x(\lambda^0) - f_x$] aient toutes leur support dans $\complement\Omega$.

(1) Au sens de la topologie de $\mathcal{D}'_x$.

(2) La démonstration qui suit m'a été suggérée par les résultats de M. Hörmander sur les opérateurs elliptiques-différentiables. D'autre part, M. Hörmander m'a communiqué récemment une preuve du théorème d'existence de solutions élémentaires pour un opérateur différentiel quelconque (linéaire, à coefficients constants), qui utilise une méthode essentiellement analogue à celle employée ici. A ma connaissance, il a été le premier à effectuer une telle construction.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Intégration d'une équation intégrale non linéaire.*

Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Joseph Pérès.

Il s'agit de l'équation qui relie le *noyau* $F(t, u)$ et la *covariance* $\Gamma(t, t')$ d'une fonction aléatoire laplacienne $\Phi(t)$. L'étude de $\Phi(t)$ suggère une décomposition du problème qui n'aurait guère pu être découverte par l'analyse, et qui permet l'intégration de cette équation (1). L'objet de cette Note est d'attirer l'attention sur l'aspect analytique des résultats, et sur la simplicité de leur vérification par un calcul direct.

1. Soit l'équation

$$(1) \qquad \Gamma(t_1, t_2) = \int_0^t F(t_1, u)\, F(t_2, u)\, du \qquad [t = \mathrm{Min}(t_1, t_2) \geqq 0].$$

En posant $t' = \mathrm{Max}(t_1, t_2)$, $\sigma(t) = F(t, t)$, $f(t, u) = \partial F(t, u)/\partial t$, on a

$$(2) \qquad \sigma^2(t) = \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau}[\Gamma(t, t) + \Gamma(t + \tau, t + \tau) - 2\Gamma(t, t + \tau)],$$

$$(3) \qquad \gamma(t_1, t_2) = \frac{\partial^2 \Gamma(t_1, t_2)}{\partial t_1\, \partial t_2} = \sigma(t)\, f(t', t) + \int_0^t f(t_1, u)\, f(t_2, u)\, du$$

Hypothèses sur la fonction donnée $\Gamma(t_1, t_2)$: *a*. Symétrie, $\Gamma(0, t) = 0$ et $\Gamma(t, t) \geqq 0$. *b*. Continuité et existence des limites qui permettent de définir $\sigma^2(t)$ par (2) et $\gamma(t_1, t_2)$ par (3). *c*. $\sigma^2(t) > 0$. *d*. Pour tout T positif, la forme quadratique en $\varphi(t)$

$$Q = \int_0^T \sigma^2(t)\varphi^2(t)\,dt + \int_0^T\int_0^T \gamma(t, u)\varphi(t)\varphi(u)\,dt\,du$$

est définie positive. *a* est nécessaire pour que Γ soit représentable par la forme (1); il en est de même de : *d'*. Q est toujours $\geqq 0$. Cette condition implique $\sigma^2(t) \geqq 0$, qui pourrait ne pas résulter de (2).

Intégration : $\sigma^2(t)$ et $\gamma(t, u)$ étant définis par (2) et (3), on définit $G(t, u)$, puis $R(t, u)$, pour $0 \leqq u \leqq t$, par les équations

$$(4) \qquad \gamma(t, u) = \sigma^2(u)\,G(t, u) + \int_0^t G(t, v)\,\gamma(v, u)\,dv,$$

$$(5) \qquad G(t, u) + R(t, u) = \int_u^t G(t, v)\,R(v, u)\,dv.$$

La première, pour chaque t fixe, est une équation de Fredholm à déterminant $\neq 0$. D'après la seconde, $R(t, u)$ est le noyau résolvant de l'équation de Volterra de noyau $G(t, u)$. On a ensuite

$$(6) \qquad f(t, u) = -\sigma(u)\,R(t, u), \qquad F(t, u) = \sigma(u)\left[1 - \int_u^t R(v, u)\,dv\right].$$

Vérification. — Il suffit de vérifier, pour $u \leqq t$, la formule

$$(7) \qquad \gamma(t, u) = -\sigma^2(u)\,R(t, u) + \int_0^u R(t, v)\,R(u, v)\,\sigma^2(v)\,dv.$$

Or, compte tenu de la symétrie, $\gamma(t_1, t_2)$ est aussi bien déterminé par (4), où $\sigma^2(u)$ et $G(t, u)$ sont supposés connus, que par (7). Il n'y a qu'à vérifier l'équivalence de ces deux définitions, et, pour cela, à remplacer $\gamma(t, u)$ et $\gamma(v, u)$ dans (4) par leurs expressions déduites de (7) (bien distinguer les $v < u$ et les $v > u$). Compte tenu de (5), on arrive à une identité. Il en résulte bien que $F(t, u)$, défini par (6), vérifie l'équation (1).

La seule indétermination provient de ce qu'il faut déduire $\sigma(u)$ de $\sigma^2(u)$. On a ainsi une famille de noyaux équivalents $\varepsilon(u)F(t, u)$ [$\varepsilon(u)$ mesurable, toujours $= \pm 1$], dont deux seulement sont continus. On démontre qu'il n'y en a pas d'autre.

2. Si les hypothèses du n° 1 ne sont pas vérifiées, même si $\Gamma(t_1, t_2)$ est une covariance, il peut arriver que l'équation n'ait aucune solution. Il peut arriver aussi, si $\sigma^2(0) = 0$, qu'il y ait plusieurs familles de solutions, contenant chacune le facteur arbitraire $\varepsilon(u)$. S'il y a une solution, il y a toujours un *noyau canonique*, défini à ce facteur près, et un seul [2].

Si, pour un noyau $F(t, u)$ donné, la dérivée $f(t, u)$ existe, et est continue et bornée, et si $\sigma(t)$ ne s'annule pas, le noyau $F(t, u)$ est canonique, et il n'y a pas de noyau non canonique correspondant à la même covariance.

Exemple. — Dans le cas des polynomes homogènes

$$(8) \qquad F(t, u) = \sum_0^p a_h t^{p-h} u^h, \qquad \Gamma(t_1, t_2) = \sum_0^p c_h t'^{p-h} t^{p+h+1},$$

l'équation (1) donne entre les coefficients les relations

$$(9) \qquad c_h = a_h \sum_0^p \frac{a_k}{h+k+1} \qquad (h = 0, 1, \ldots, p).$$

En ne considérant pas $F(t, u)$ et $-F(t, u)$ comme des solutions distinctes, on a ainsi 2^p solutions, réelles ou imaginaires. Le noyau canonique, toujours réel si $\Gamma(t_1, t_2)$ est réel, est caractérisé par le fait que l'équation

$$(10) \qquad \sum_0^p \frac{a_h}{x+h} = 0$$

n'a pas de racine supérieure à $1/2$.

Si $p = 1$, si on pose $a_0 + a_1 = s$, $a_0 = ks$, les deux noyaux formés avec le même s, et deux valeurs de k liées par $k_1 + k_2 + 1 = 0$, correspondent à la même covariance. Le noyau canonique est celui pour lequel $2k + 1 \geqq 0$.

3. *Généralisations.* — 1° On traite de la même manière le cas où, $F(t, u)$ pouvant être complexe, $F(t_1, u)\, F(t_2, u)$ est remplacé dans (1) par $F(t_1, u)\, \overline{F}(t_2, u)$. La covariance $\Gamma(t_1, t_2)$ est alors hermitienne. La méthode d'intégration subsiste, avec quelques modifications de détail dans les formules.

2° On peut aussi introduire des σ-fonctions de u. Nous appelons ainsi toute racine carrée mesurable d'une distribution non négative. Leur forme générale est $\sigma(u) = \varepsilon(u)\sqrt{D\omega(u)}$[$\omega$, fonction non décroissante; $D\omega$, distribution dérivée; $\varepsilon(u)$, fonction mesurable de $\omega(u)$, toujours $= \pm 1$; ses valeurs sur un ensemble de ω-mesure nulle sont sans importance]. Les carrés de ces fonctions et leurs produits deux à deux sont des distributions intégrables.

L'intégrale (1) a un sens si, pour chaque t, $F(t, u)$ est une σ-fontion de u; aucune condition de continuité par rapport à t n'est requise, même pas la mesurabilité. En calcul des probabilités, avec les mêmes hypothèses, l'emploi des symboles

$$\Phi(t) = \int_0^t F(t, u)\, \xi_u \sqrt{du}, \qquad \Phi'(t) = \int_0^t F(t, u)\, \zeta_u \sqrt{du}$$

est facile à justifier. Ce sont des fonctions aléatoires laplaciennes, à valeurs probables nulles, à covariance $\Gamma(t_1, t_2)$; la première est réelle, et la seconde complexe ([3]).

(1) On déduit de la covariance une équation différentielle stochastique, vérifiée par $\Phi(t)$, que l'on intègre ensuite. *Cf.* les nos 2.1 à 2.3 de ma Communication au *Second Berkeley Symposium* (1950). Les notions de *noyau* et de *noyau canonique* n'ont été introduites qu'à l'occasion du *Third Berkeley Symposium* (1955, *Proceed.* en cours d'impression).

(2) Pour la définition du caractère canonique, voir *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1308.

(3) La somme de deux fonctions $\Phi(t)$, indépendantes l'une de l'autre, peut n'être pas une fonction $\Phi(t)$. Un exemple est indiqué au no 4.5 de ma Communication au Third Berkeley Symposium. Il en résulte la possibilité d'une extension borélienne qui semble permettre la représentation de n'importe quelle fonction aléatoire laplacienne presque sûrement mesurable, et aussi de certaines fonctions non mesurables.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Inégalités relatives aux défauts d'une fonction méromorphe dans le cercle-unité.* Note (*) de MM. **Edward F. Collingwood** et **Arthur J. Lohwater**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Extension à une classe de fonctions méromorphes dans un cercle (cas hyperbolique), des inégalités déjà établies entre les défauts d'une valeur donnée d'une fonction méromorphe sur le plan pointé (cas parabolique) et la valence de cette fonction dans certains domaines du plan bornés par des courbes de niveau.

Soit $f(z)$ méromorphe dans $|z|<1$, la fonction caractéristique $T(r,f)$ étant non bornée. Nous employons les définitions et les notations introduites par Collingwood (1). Ainsi, $\sigma(r)$ désigne une fonction (qui peut être une constante $\sigma>0$) réelle, positive, non croissante et uniforme, définie sur l'intervalle $0\leqq r<1$ et n'ayant que des discontinuités ordinaires isolées; pour une valeur donnée de r et un nombre complexe a, qui peut être fini ou infini, $G[a,\sigma(r)]$ est l'ensemble ouvert dans le cercle $|z|<1$ sur lequel $|f(z)-a|<\sigma(r)$ [$|f(z)|>1/\sigma(r)$ si $a=\infty$]; et $G(r,a,\sigma(r)]$ est le sous-ensemble de toutes les composantes connexes de $G[a,\sigma(r)]$ dont les intersections avec la circonférence $|z|=r$ ne sont pas vides. Les composantes connexes $G_\nu[r,a,\sigma(r)]$ de $G[r,a,\sigma(r)]$, s'il en existe, sont en nombre fini; ainsi $\nu\leqq\lambda(r)<\infty$. Un de ces domaines est dit *borné* si sa fermeture est contenue dans $|z|<1$; dans le cas contraire il est dit *non-borné*. De plus, pour une valeur donnée r, $\sigma(r)$ est un *niveau fermé* relativement à $f(z)$ et à a, lorsque tous les $G_\nu[r,a,\sigma(r)]$, s'il en existe, sont bornés; sinon ce sera un *niveau ouvert*. La *valence* $P[r,a,\sigma(r)]$ relative à la valeur a et au niveau $\sigma(r)$ est, par définition, le maximum des nombres $p_\nu[r,a,\sigma(r)]$ où $p_\nu[r,a,\sigma(r)]$ est la valence de $f(z)$ dans le domaine $G_\nu[r,a,\sigma(r)]$, $\nu=1,2,\ldots,\lambda(r)$. Si l'on a $|f(z)-a|\geqq\sigma(r)$ [ou $|f(z)|\leqq 1/\sigma(r)$ si $a=\infty$] sur la circonférence $|z|=r$, alors $P[r,a,\sigma(r)]=0$ et $\sigma(r)$ est un *niveau nul*. Si $\sigma(r)$ est un niveau fermé $P[r,a,\sigma(r)]$ est fini, sinon il peut être infini.

Nous écrivons

$$I^*[\sigma(r),f]=\limsup_{r\to1}\frac{\overset{+}{\log}\dfrac{1}{\sigma(r)}}{T(r,f)},\qquad I_*[\sigma(r),f]=\liminf_{r\to1}\frac{\overset{+}{\log}\dfrac{1}{\sigma(r)}}{T(r,f)}$$

et, avec les notations classiques,

$$\Delta(a) = \limsup_{r \to 1} \frac{m(r, a)}{T(r, f)}, \qquad \delta(a) = \liminf_{r \to 1} \frac{m(r, a)}{T(r, f)}.$$

$\delta(a)$ est le défaut et $\Delta(a)$ le défaut supérieur de la valeur a.

On a des définitions tout à fait analogues dans le cas d'une fonction $f(z)$ méromorphe pour $|z| < \infty$, et en ce cas le lemme suivant d'Iversen ([2]) est applicable : *Si la valence de* $f(z)$ *dans une composante connexe* $G_0(a, \sigma)$ *de l'ensemble* $G(a, \sigma)$ *est moindre qu'un nombre fini p, alors, pour tout* $\sigma_1 < \sigma$, *les composantes de* $G(a, \sigma_1)$ *contenues dans* $G_0(a, \sigma)$ *sont en nombre moindre que p et sont toutes bornées.*

Ce lemme ne s'étend pas au cas hyperbolique sans autre condition sur $f(z)$. Cependant, on peut démontrer un résultat analogue pour une classe importante de fonctions méromorphes dans le cercle $|z| < 1$. Nous dirons qu'un nombre complexe α est une valeur asymptotique de $f(z)$, $\alpha \in \Gamma(f)$, s'il existe un chemin continu $L : z = z(t)$, $0 \leq t < 1$, sur lequel $\lim_{t \to 1} |z(t)| = 1$ et $\lim_{t \to 1} f[z(t)] = \alpha$. Si L aboutit en un point de $|z| = 1$ nous dirons que $\alpha \in \Gamma_P(f)$, autrement $\alpha \in \Gamma_A(f)$; évidemment $\Gamma(f) = \Gamma_P(f) \cup \Gamma_A(f)$. Nous avons démontré ce

THÉORÈME 1. — *Soit* $f(z)$ *méromorphe dans* $|z| < 1$, *et soit l'ensemble* $\Gamma_P(f)$ *de capacité nulle. Si* $f(z)$ *est de valence moindre qu'un nombre fini p dans une composante connexe* $G_0(a, \sigma)$, *bornée ou non bornée, de l'ensemble* $G(a, \sigma)$, *alors, pour tout* $\sigma_1 < \sigma$, *les composantes de* $G(a, \sigma_1)$ *contenues dans* $G_0(a, \sigma)$ *sont en nombre moindre que p et sont toutes bornées.*

Soit maintenant $p(r)$ une fonction uniforme (qui peut être une constante finie $p \geq 0$) n'ayant que des discontinuités ordinaires isolées et satisfaisant aux inégalités $0 \leq p(r) < \infty$ dans l'intervalle $0 \leq r < 1$. Désignons par $V[a, \sigma(r), p(r)]$ l'ensemble des valeurs de r pour lesquelles $P[r, a, \sigma(r)] \leq p(r)$ et par $E[a, \sigma(r), p(r)]$ le sous-ensemble de $V[a, \sigma(r), p(r)]$ dans lequel $\sigma(r)$ est un niveau nul ou fermé relativement à $f(z)$ et a. Il suit immédiatement du théorème 1 que, pour la classe de fonctions méromorphes dans $|z| < 1$ et telles que $\Gamma_P(f)$ est de capacité nulle, on a toujours

$$V[a, \sigma(r), p(r)] \subseteq E\left[a, \frac{\sigma(r)}{k}, p(r)\right], \tag{1}$$

k étant une constante > 1. De cette relation (1) entre les ensembles V et E on déduit exactement comme il a été fait dans le cas parabolique ([3]) notre

THÉORÈME 2. — *Soit* $f(z)$ *méromorphe dans* $|z| < 1$ *avec cap* $\Gamma_P(f) = 0$ *et soit* $\sigma(r)$ *positive, non croissante et n'ayant que des discontinuités ordinaires isolées dans* $0 \leq r < 1$. *Alors, étant donné un nombre complexe quelconque a, on a les*

inégalités

$$(2)\quad \begin{cases} \Delta(a) \leqq \pi \limsup\limits_{r \to 1} \dfrac{P[r, a, \sigma(r)]}{T(r, f)} + I^*(\sigma(r), f), \\ \delta(a) \leqq \pi \limsup\limits_{r \to 1} \dfrac{P[r, a, \sigma(r)]}{T(r, f)} + I_*(\sigma(r), f), \\ \delta(a) \leqq \pi \liminf\limits_{r \to 1} \dfrac{P[r, a, \sigma(r)]}{T(r, f)} + I^*(\sigma(r), f). \end{cases}$$

On peut démontrer aussi, comme dans le cas parabolique, que sous des conditions supplémentaires, conditions remplies par exemple par toute fonction holomorphe dans $|z| < 1$, le coefficient π peut être remplacé dans les inégalités (2) par $\pi/2$.

En conséquence d'un résultat connu ([4]), une fonction de la classe considérée n'est pas prolongeable à travers la circonférence $|z| = 1$ et chaque point de la circonférence est un point de l'ensemble $H(f)$ des points singuliers de $f(z)$ tels que, étant donné un point $e^{i\theta} \in H(f)$, l'ensemble des valeurs exceptionnelles que la fonction $f(z)$ ne prend pas en chaque voisinage de $e^{i\theta}$ est de capacité nulle ([5]).

Pour une fonction ayant $\operatorname{cap} \Gamma_P(f) > 0$ on retombe sur le résultat plus général mais moins précis de Collingwood ([6]).

Les démonstrations détaillées de nos résultats seront publiées ailleurs.

(*) Séance du 27 février 1956.

([1]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 615, 709, 749 et 813; *Trans. Amer. Math. Soc.*, 66, 1949, p. 308-346.

([2]) *Ofv. af Finska Vet. Soc. Forh.*, 64, Afd. A., n° 4, 1921, p. 5.

([3]) Collingwood, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 617 et *Trans. Amer. Math. Soc.*, 66, 1949, p. 330.

([4]) E. F. Collingwood et M. L. Cartwright, *Acta Math.*, 87, 1952, p. 132, corollaire 16.5.

([5]) *Cf.* Collingwood et Cartwright, *loc. cit.*, p. 138.

([6]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 813 et *Trans. Amer. Math. Soc.*, 66, p. 336.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Calcul des ossatures d'immeubles.*

Note (*) de M. **Jacques Duleau**, présentée par M. Joseph Pérès.

La présente communication complète une Note antérieure ([1]). Le calcul d'une ossature d'immeuble s'effectue en généralisant la méthode exacte appliquée à la poutre Vierendeel. La durée des opérations par les méthodes de cheminement et d'itération employées est environ le tiers et les deux tiers de la durée des opérations par les méthodes actuelles les plus rapides.

1. *Coefficients de structure et notations.* — Déplacements : l'inconnue x a pour composante les pivotements θ des goussets et les déplacements Δx, Δy des nœuds. Dans le cas le plus fréquent où les colonnes ont la même hauteur, les

déplacements horizontaux Δx d'une même travée sont égaux et l'influence des déplacements verticaux Δy est négligée. L'angle $\alpha_{n,n+1}$ désigne l'inclinaison des colonnes de l'étage $(n)(n+1)$ joignant les travées (n) et $(n+1)$.

Coefficients de structure :

K_{ij}, raideur de la barre droite $(i)(j)$;

a_{ij}, inverse du coefficient de transmission de (j) vers (i);

Contraintes :

T_{ij}, réaction horizontale au nœud (i) de la barre $(i)(j)$;

Q_{ij}, réaction verticale au nœud (i) de la barre $(i)(j)$;

M_{ij}, moment au nœud (i) de la barre $(i)(j)$;

Cas de la poutre droite $(i)(j)$

$$M_{ij} - \overline{M}_{ij} = B_{ij}\theta_i + A_{ij}\theta_j + \alpha_{ij}(B_{ij} + A_{ij}) = 2K_{ij}[a_{ij}\theta_i + \theta_j + \alpha_{ij}(a_{ij}+1)]$$

2. *Poutres continues*. — Le système est résolu par un cheminement linéaire d'ordre 1. A ce mode de résolution correspond une méthode graphique rapide.

3. — *Poutre Vierendeel symétrique soumise à des poussées parallèles aux montants*.

Notations (*fig.* 1) :

H_n, raideur de la travée $(n)(n+p)$;

$K_{n,n+1}$, raideur du poteau de jonction $(n)(n+1)$;

$(Tl)_{n,n+1}$, effort tranchant dû aux forces horizontales multiplié par la hauteur à l'étage $(n)(n+1)$.

Barre quelconque.	Barre de section constante.
$d_{n,n+1} = 2(a_{n,n+1} + 2 + a_{n+1,n})$	ou 12
$b_{n,n+1} = \dfrac{(a_{n,n+1}+1)}{d_{n,n+1}}$	0,5
$c_{n,n+1} = 4\,\dfrac{(a_{n,n+1}a_{n+1,n} - 1)}{d_{n,n+1}}$	1
$C_{n,n+1} = c_{n,n+1}K_{n,n+1}$	$K_{n,n+1}$
$A_n = 2(1 + a_{n,n+p})H_n$	$6H_n$

$$|F(X_n, Y_n \ldots M_n)| = F(X_{n,n-1}, Y_{n,n-1}, \ldots M_n) + F(X_{n,n+1}, Y_{n,n+1}, \ldots M_n)$$

quels que soient X, Y, ...

Équations du système

$$\alpha_{n,n+1} = \frac{(Tl)_{n,n+1}}{K_{n,n+1}\,d_{n,n+1}} - b_{n,n+1}\theta_n - b_{n+1,n}\theta_{n+1} \tag{1}$$

$$-C_{n,n-1}\theta_{n-1} + (|C_n| + A_n)\theta_n - C_{n,n+1}\theta_{n+1} = -|b_n(Tl)_n|. \tag{2}$$

La première exprime que la somme des efforts tranchants à l'étage $(n)(n+1)$ est nulle, la deuxième que la somme des moments au nœud (n) est nulle après élimination des angles α tirés des équations (1). Les équations (2) sont résolues par un cheminement linéaire d'ordre 1. Les équations (1) donnent

les angles α ou les équations suivantes directement les moments

(3) $$M_{n,n+1} = -b_{n,n+1}(Tl)_{n,n+1} + C_{n,n+1}(\theta_n - \theta_{n+1}).$$

4. *Portique simple encastré dont le montant est symétrique et dont les poteaux ont des coefficients de transmissions égaux* (*fig.* 2).

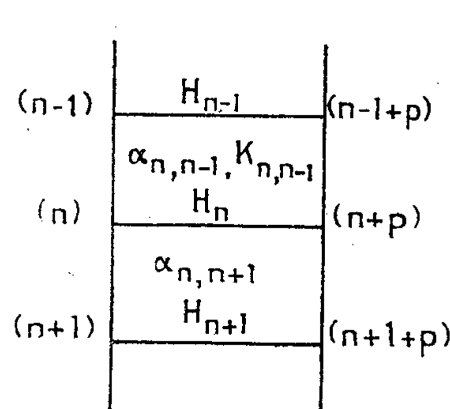


Fig. 1.

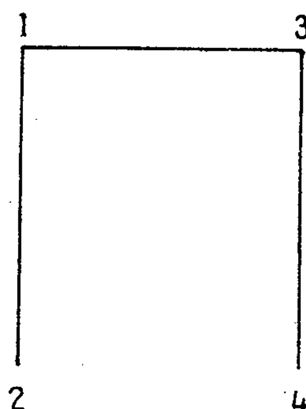


Fig. 2.

Notations : La somme de deux termes relatifs à chacun des poteaux est affectée de l'exposant s et la différence de l'exposant d

$$U = K_{1,2}\theta_1 + K_{3,4}\theta_3, \qquad V = \theta_1 + \theta_3, \qquad e = \left(\frac{K^d}{K^s}\right)^2.$$

Équations :

(1) $$\alpha = \frac{(Tl)}{K^s d_{1,2}} - b_{1,2}\frac{U}{K^s},$$

deux autres équations expriment que la somme et la différence des moments relatives aux nœuds (1) et (3) sont nulles. La résolution de ce système en α, U, V donne

(4) $$\frac{U}{K^s} = \frac{M^s + \varepsilon K^s \dfrac{M^d}{K^d} - (1+\varepsilon)b_{1,2}(Tl)}{A + (1+\varepsilon)C^s},$$

avec

$$\varepsilon = \frac{eA}{a_{1,2}(1-e)K^s + 2(a_{1,3} - 1)H}.$$

5. *Cas général.* — Dans le cas d'une poutre Vierendeel droite non symétrique, les corrections ε à apporter aux coefficients de l'équation (2) se déduisent de la forme du numérateur et du dénominateur de la formule (4). Les formules adoptées dans le cas général sont semblables, les divers coefficients étant remplacés par leurs sommes effectuées le long de chaque étage où les raideurs sont divisées par deux sauf le long du poteau de rive et du plancher supérieur et les moments divisés par deux sauf le long du poteau de rive. Θ_n est la valeur moyenne de θ_n le long du plancher (n) formé de p travées $X'_{n,n+i} = (1 + \varepsilon'_{n,n+i})X_{n,n+i}$ quel que soit X. L'équation (2) s'écrit

(2) $$-C'_{n,n-1}\Theta_{n-1} + [A_n + |C'_n|]\Theta_n - C'_{n,n+1}\Theta_{n+1} = M^s_n + \left|\frac{\varepsilon_n K^s_n}{p}\left[\frac{M^d_n}{K^d_n}\right]\right| - |(Tl_n)\,b'_n|$$

La formule (1) reste inchangée. Si les colonnes d'appuis ont des longueurs inégales, des formules semblables s'appliquent, relatives aux déplacements horizontaux de leurs extrémités supérieures. Les pivotements s'obtiennent ensuite par itération ou cheminement réticulaire d'ordre 1. Dans la méthode d'itération les inconnues cherchées sont les moments $A_n\theta_n$, ce qui évite les multiplications par les coefficients de transmission en cours de calcul. Les moments cherchés s'obtiennent en fin d'itération par de simples additions. Les angles Θ_n et $\alpha_{n,n+1}$ sont déduits tous les trois cycles des formules (1) et (2) où $C_{n,n-1} = C_{n,n+1} = \varepsilon_n = 0$, quatre ou cinq cycles suffisent dans la pratique. Dans la méthode de cheminement $\alpha_{n,n+1}$ est déterminé avec précision une fois pour toute, un demi-cycle suffit ensuite au calcul des répartiteurs et un cycle à celui des focales.

6. *Cadres soumis uniquement à des poussées horizontales.* — Une première méthode consiste à calculer en chaque nœud (n) l'angle θ pour des moments (Tl) pris égaux à l'unité et des angles θ aux autres nœuds pris égaux à zéro. Connaissant les valeurs relatives des angles θ aux nœuds d'une même travée, on prend pour valeur de A_n, $\Sigma A_n\theta_n/\Sigma\theta_n$. On en déduit les angles Θ, α ainsi que les valeurs relatives des angles Θ. On admet que le rapport des angles θ le long de chaque poteau est égal à celui de ses valeurs moyennes et pour chaque travée (n) que les valeurs des angles $\theta_{n\pm1}$ des travées voisines sont égales à $\theta_n . \Theta_{n\pm1}/\Theta_n$, un cheminement linéaire d'ordre 1 permet alors la détermination des pivotements le long de chaque travée. Elle s'obtient encore en ajoutant une simple correction apportée à la valeur du produit de Θ_n, calculé en premier, par $(Tl)_{n,n-1} + (Tl)_{n,n+1}$.

Une deuxième méthode consiste à calculer les angles α par les formules (1) et (2) complètes, ensuite les angles θ par la première méthode ou directement les moments par des formules semblables à (3) ou encore par l'intermédiaire du calcul des valeurs U et V relatives à chaque travée.

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) J. DULEAU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 870.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une classe de solutions des équations du mouvement avec surface libre d'un liquide pesant.* Note de M. **ROBERT GERBER**, présentée par M. Henri Villat.

Soit (E) le problème aux limites ci-après, considéré dans un travail antérieur (1) : on se donne deux nombres positifs V_0, ψ_0 et l'on demande de déterminer un nombre $\varphi_0 > 0$, et une fonction $z(\zeta)$ holomorphe et univalente dans le rectangle $0 < \varphi < \varphi_0$, $0 < \psi < \psi_0$ du plan $\zeta = \varphi + i\psi$ du potentiel complexe, $z(\zeta)$ devant satisfaire aux conditions à la frontière suivantes : 1° $z(\zeta)$ transforme

le côté $\psi = 0$, $0 < \varphi < \varphi_0$, en un arc $\widehat{AB}$ qui est donné à une translation près dans le plan $z = x + iy$ par son équation intrinsèque : $\theta = \theta(l)$, $0 \leqq l \leqq L_0$, avec $-\pi/2 < \theta(l) \leqq 0$; 2° Posant $d\zeta/dz = V_0 e^{-i\omega(\zeta)}$, $\omega(\zeta) = U(\varphi, \psi) + iT(\varphi, \psi)$, on doit avoir $U(0, \psi) = U(\varphi_0, \psi) = 0$, $T(0, \psi_0) = 0$ et

$$(1) \qquad \frac{dT}{d\varphi} = -\frac{\gamma}{V_0^3} e^{-3T} \sin U \qquad \text{sur} \quad \psi = \psi_0.$$

A une solution de (E) il correspond dans le plan z (supposé vertical) un écoulement avec ligne libre d'un liquide pesant (γ est l'accélération de la pesanteur) sur un lit périodique dont $\widehat{AB}$ est une demi-période. Le débit de cet écoulement est ψ_0 et la vitesse est égale à V_0 au point de la ligne libre qui est sur la verticale de A.

Dans R. G. nous avons établi un théorème d'existence pour les solutions de (E) qui satisfont à la condition $U(\varphi, \psi_0) \leqq 0$. Nous nous proposons dans cette Note de montrer l'existence de solutions de (E) qui vérifient la condition

$$(2) \qquad U(\varphi, \psi_0) \geqq 0.$$

Le problème (E) a été ramené dans R. G. à la résolution d'un système intégro-différentiel Σ dans lequel figurent l'équation (1) et l'équation

$$(3) \qquad U(\varphi, \psi_0) = I_1[T(\varphi, \psi_0)] + I_2[\theta(l(\varphi))]$$

qui exprime $U(\varphi, \psi_0)$ en fonction de $T(\varphi, \psi_0)$ et de $\theta(l(\varphi)) = U(\varphi, 0)$ au moyen des transformations intégrales I_1 et I_2 de M. Villat. [$l(\varphi)$ est la fonction inconnue qui établit la correspondance entre $\widehat{AB}$ et $\psi = 0$, $0 \leqq \varphi \leqq \varphi_0$.]

Pour établir notre théorème d'existence nous introduisons l'équation auxiliaire :

$$(4) \qquad \frac{dT}{d\varphi} = -\left| \frac{\gamma}{V_0^3} e^{-3T} \sin U + CI_3[\theta(l(\varphi))] \right| + CI_3[\theta(l(\varphi))] \qquad (\psi = 0,\ 0 < \varphi < \varphi_0),$$

où C est un nombre positif et où $I_3[\theta(l(\varphi))]$ est la transformation intégrale qui permet d'exprimer $dT/d\varphi(\varphi, \psi_0)$ en fonction de $U(\varphi, 0) = \theta(l(\varphi))$ lorsque l'on suppose que $U(\varphi, \psi_0) = 0$. On établit tout d'abord le résultat qui suit : *si* C *est assez grand et si* $\theta(l(\varphi)) \leqq 0$, (1) *et* (2) *sont vérifiés par toute solution de* (3) *et* (4) *qui satisfait aux inégalités*

$$(5) \qquad |U(\varphi, \psi_0)| \leqq \frac{\pi}{2},$$

$$(6) \qquad \frac{\psi_0}{\varphi_0} \leqq M,$$

$$(7) \qquad \mu(\varphi) > [1 + \varepsilon(M)] \frac{\pi^2}{2} \qquad \left[\mu(\varphi) = \frac{\gamma\psi_0}{V_0^3} e^{-3T(\varphi, \psi_0)}\right]$$

dans lesquelles M *est un nombre positif et* $\varepsilon(M)$ *une fonction de* M *qui prend des valeurs petites lorsque* $M \leqq 1$.

La démonstration, dans son principe, est la suivante : d'après (4) on a

$$\frac{dT}{d\varphi}(\varphi, \psi_0) \leqq C I_3[\theta(l(\varphi))]$$

ce qui entraîne

$$I_1[T(\varphi, \psi_0)] + C I_2[\theta(l(\varphi))] \geqq 0,$$

d'où d'après (3)

(8) $$U(\varphi, \psi_0) \geqq -(C-1) I_2[\theta(l(\varphi))].$$

On montre que $I_2[\theta(l(\varphi))] \leqq 0$, et l'on a alors (2) si $C < 1$. Ensuite on établit que $I_3[\theta(l(\varphi))] \leqq 0$ et que

(9) $$-I_2[\theta(l(\varphi))] \geqq -\frac{1}{1+\varepsilon(M)} I_3[\theta(l(\varphi))],$$

$\varepsilon(M)$ ayant les propriétés indiquées plus haut. Compte tenu de (5), (7), (8), (9) un calcul facile permet de voir que (4) se réduit à (1) pourvu que C soit assez grand.

Soit alors $\Sigma^\star$ le système que l'on obtient en remplaçant (1) par (4) dans Σ, et soit $\mathcal{E}$ l'espace de Banach déja introduit dans R. G. On considère les solutions de $\Sigma^\star$ qui appartiennent au fermé $\overline{\omega}$ de $\mathcal{E}$ défini par les inégalités (5), (6) et par

$$\mu_m \leqq \mu(\varphi) \leqq \mu_M,$$

avec

$$[1+\varepsilon(M)]\frac{\pi^2}{2} < \mu_m < \mu_0 < \mu_M \qquad \left(\mu_0 = \frac{\gamma\psi_0}{V_0^3}\right).$$

Toute solution de $\Sigma^\star$ appartenant à $\overline{\omega}$ détermine une solution de (E) qui vérifie (2), et pour une telle solution on établit successivement les limitations *a priori* suivantes :

1° $|U(\varphi, \psi_0)| \leqq (\pi/2) - \varepsilon$ $(\varepsilon > 0)$ si μ_m et μ_M vérifient la relation

$$\log\frac{\mu_M}{\mu_m}\left|\operatorname{logth}\frac{1}{4\mu_M}\right| < \frac{3}{2}\pi^2 - \frac{6}{\pi};$$

2° $\psi_0/\varphi_0 \leqq \text{const.}\ \psi_0/(V_0 L_0)$;

3° $\mu(\varphi) - \mu_0 \leqq \Phi(V_0 \Delta/\psi_0)$ où Δ désigne la dénivellation verticale de $\widehat{AB}$ et où la fonction Φ tend vers zéro avec son argument.

La théorie du point fixe de Schauder et Leray nous permet alors de conclure à l'existence d'au moins une solution du problème posé lorsque

$$\frac{\gamma\psi_0}{V_0^3} > a\frac{\pi^3}{2},$$

le nombre a étant peu supérieur à 1, et si les nombres sans dimensions $\psi_0/(L_0 V_0)$, $V_0 \Delta/\psi_0$ sont assez petits.

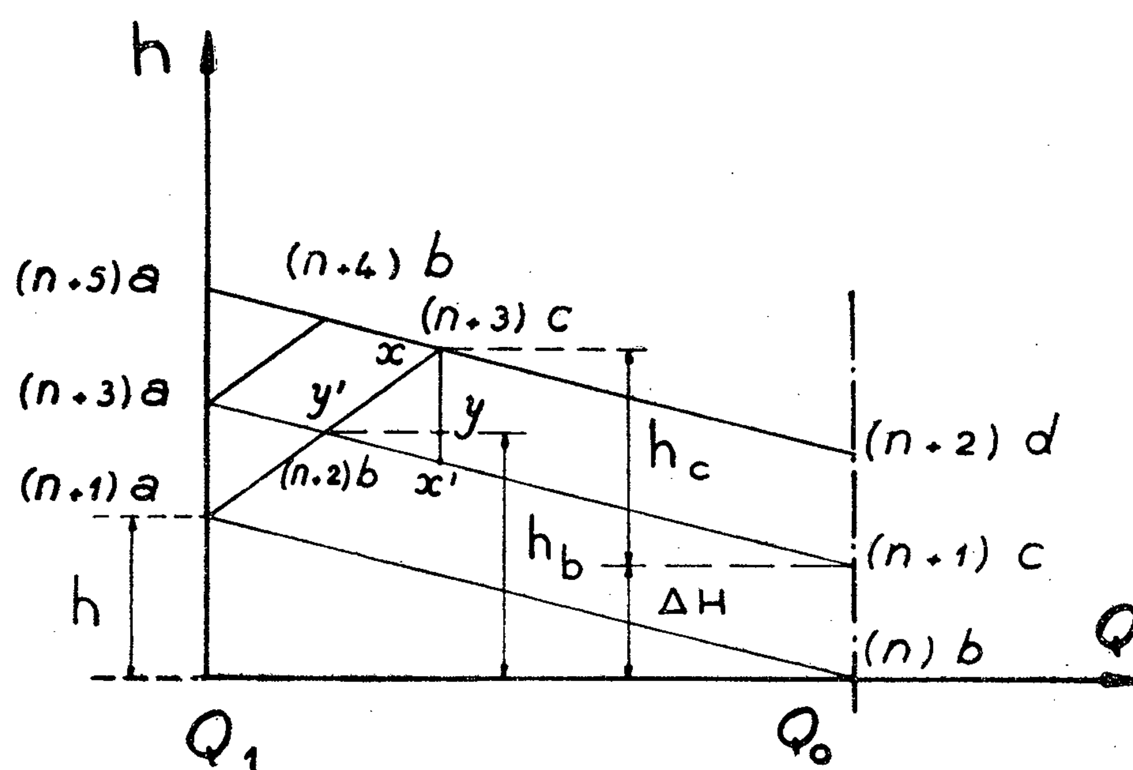
(1) R. GERBER, *J. Math. pures et appl.*, 34, 1955, p. 185-299 (*cf.* spécialement le chapitre II). Ce Mémoire sera désigné par les initiales R. G.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'amortissement de la hauteur d'une intumescence positive dans un canal découvert à fond horizontal.* Note (*) de M. **Jean Nougaro**, transmise par M. Léopold Escande.

Détermination par une méthode analytique de relations permettant de calculer la diminution de hauteur d'une intumescence, par suite de l'influence de la rugosité du canal.

Envisageons, en premier lieu, le cas d'une onde positive d'aval, produite à la suite d'une variation de débit de Q_0 à Q_1.

En considérant une méthode graphique à caractéristiques rectilignes pour le calcul des intumescences dans les canaux découverts, que nous avons exposée dans une Note antérieure ([1]), on peut aisément déterminer les hauteurs d'eau h_b et h_c en deux points b et c d'un canal, séparés par une distance Δx (*fig.* 1). Dans cette construction, nous ne faisons pas intervenir en première approximation, le décalage des caractéristiques qui résulterait de la prise en compte de la perte de charge.



L'amortissement est $\Delta h_1 = h_b - h_c = \Delta H - xy$, en appelant ΔH la valeur de la perte de charge pour une longueur de canal Δx.

Les deux triangles xyy' et $y'yx'$ fournissent aisément la relation suivante, en considérant les pentes des caractéristiques $1/L(a \pm W_0)$

$$xy = \Delta H \frac{a - W_0}{2a},$$

en appelant L la largeur du canal; W_0 la vitesse moyenne initiale du courant liquide, dans la section aval, où se forme l'intumescence de hauteur h; a la célérité de l'intumescence.

En explicitant ΔH à l'aide de la formule de Chézy et en considérant l'amortissement relatif $\Delta h_1/h$, on est conduit à la relation

$$\frac{\Delta h_1}{h} = \Delta x \frac{W_0^2(a^2 - W_0^2)}{2C^2Ra(H_0W_0 - H_1W_1)},$$

avec C, coefficient de Chézy; R, rayon hydraulique; H_0 et H_1, tirant d'eau correspondant aux débits Q_0 et Q_1; W_0 et W_1, les vitesses moyennes correspondantes.

On fait intervenir le décalage des caractéristiques, déduit des équations de Saint-Venant; ce décalage s'exprime suivant sa composante de translation horizontale par la valeur

$$\Delta h'_2 = -Sg\frac{W^2}{C^2R}\Delta t = -Sg\frac{W^2}{C^2R}\frac{\Delta x}{W_0 - a}.$$

Ce décalage correspond à un décalage vertical

$$\Delta h_2 = -Sg\frac{W^2}{C^2R}\frac{\Delta x}{W_0 - a}\frac{1}{L(W_0 + a)},$$

W étant la vitesse moyenne dans la section considérée.

On est conduit ainsi à un terme d'amortissement complémentaire :

$$\frac{\Delta h_2}{h} = \Delta x \frac{gH_0\frac{W^2}{C^2R}}{(a + W_0)(W_0H_0 - W_1H_1)}.$$

L'amortissement total est donc

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{\Delta h_1}{h} + \frac{\Delta h_2}{h} = \frac{\Delta x}{C^2R}\left[\frac{W_0^2(a^2 - W_0^2)}{2a} + gH_0\frac{W^2}{a + W_0}\right]\frac{1}{W_0H_0 - W_1H_1}.$$

Le calcul de la vitesse W est effectué simplement en déterminant l'intersection de deux droites $(n+2)_b - (n+3)_c$ et $(n+2)_d - (n+3)_c$ sans envisager le décalage correspondant des caractéristiques, ce qui introduit une approximation très légitime

$$W = \Delta x \frac{(a^2 - W_0^2)W_0^2}{2C^2RH_0a} + W_1.$$

En prenant en considération pour W le décalage des caractéristiques, on obtient la relation très simple

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{W - W_1}{W_0}.$$

On retrouve ainsi un résultat énoncé par M. P. Masse ([2]) à savoir que l'amortissement des « surdébits » et des surélévations est régi suivant une même loi.

Dans le cas particulier et assez fréquent d'une coupure totale du débit d'un

canal, les relations précédentes se simplifient par le fait que W_1 et H_1 sont nuls.

$$\frac{\Delta h}{h}=\frac{\Delta x}{C^2R}\left[\frac{W_0^2(a^2-W_0^2)}{2aH_0}+\frac{gW^2}{W_0(a+W_0)}\right],$$

avec

$$W=\Delta x\frac{(a^2-W_0^2)W_0}{2C^2RH_0a}.$$

En ce qui concerne une intumescence positive d'amont, en reprenant un canal analogue au précédent, on est conduit à la relation

$$\frac{\Delta h}{h}=\frac{\Delta x}{C^2R}\left[\frac{W_1^2(W_0^2-a^2)}{2a}+\frac{gH_0W_0^2}{a-W_0}\right]\frac{1}{W_0H_0-W_1H_1}$$

car, dans ce cas, on peut assimiler sans erreur appréciable, la vitesse moyenne du point considéré avec la valeur W_0.

En considérant qu'en général le terme $W_1^2(W_0^2-a^2)/2a$ est négatif, on peut préciser, que toutes choses étant égales par ailleurs, l'amortissement d'une onde positive d'amont sera moins important que celui d'une onde positive d'aval.

Ces relations s'appliquent à des canaux de section quelconque, mais en considérant lorsque celle-ci n'est pas rectangulaire, les profondeurs équivalentes.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1689.

(2) *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, n° 2430, 1935.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Effet Stark dans un champ non uniforme*. III. *Calcul de la perturbation en fonction des nombres quantiques* L, S, J, M_J. Note de M. **Roger Cayrel**, présentée par M. André Danjon.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié la perturbation apportée aux niveaux d'un atome (ionisé ou non) par le champ de Coulomb d'un ion voisin. Nous avons montré en particulier qu'une partie non négligeable de la perturbation provenait des termes quadratiques dans le développement du potentiel de Coulomb perturbateur en fonction des puissances successives des coordonnées au voisinage du noyau de l'atome perturbé. Dans la Note (1) où nous ne tenions pas compte de la séparation des niveaux d'une configuration déterminée (approximation hydrogénoïde), nous avions obtenu une valeur moyenne de cette perturbation pour tous les niveaux de la configuration. Dans le calcul de l'élargissement des raies, il est intéressant de connaître individuellement pour chaque niveau de la configuration la valeur de cette perturbation. C'est cette extension du calcul de la Note (1) que nous présentons ici.

Nous supposons toujours que la perturbation de l'électron optique est pré-

pondérante. Les $2J+1$ fonctions d'onde associées à un niveau déterminé sont fonctions propres du vecteur moment angulaire total $\vec{J}$. Or, on peut exprimer les fonctions propres d'un vecteur moment angulaire $\vec{J}$ à l'aide des fonctions propres de deux autres vecteurs moment angulaire (ou spin) dont il est la somme ([2]). En effectuant successivement les décompositions

$$\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}, \qquad \vec{L}=\vec{L}_r+\vec{l}, \qquad \vec{S}=\vec{S}_r+\vec{s},$$

on arrive à exprimer les fonctions d'onde $\Psi(L, S, J, M_J)$ à l'aide des fonctions propres ψ associées aux vecteurs $\vec{l}$ et $\vec{s}$ (respectivement moment orbital et spin de l'électron optique) déjà calculées dans la Note ([1]) et de celles Φ_r des vecteurs correspondants $\vec{L}_r$ et $\vec{S}_r$ du reste atomique.

Il n'est pas nécessaire de connaître l'expression de ces dernières, car elles ne contiennent pas de coordonnées figurant dans le potentiel perturbateur V et, compte tenu de ce que les Φ_r sont orthonormées, on a

$$\int (\Phi_r)_i V (\Phi_r)_j^* \, d\tau = V \delta_{ij} \qquad (\delta_{ij}, \text{ indice de Kronecker}).$$

La perturbation apportée à l'état L, S, J, M_J par la présence d'un ion de charge $q.e$ situé à une distance d de l'atome est la somme d'un effet Stark quadratique bien connu et d'une perturbation ΔE donnée par

$$\Delta E = \frac{qe^2}{2d^3}\bar{r}^2 \mathcal{A}(L, S, J, M_J)$$

$\bar{r}^2$ signifiant la même chose et étant donné par la même formule que dans la Note ([1]).

Nous donnons dans le tableau les valeurs numériques du facteur $\mathcal{A}$ que nous avons calculées pour un certain nombre de valeurs simples fréquemment rencontrées des nombres quantiques. L'ensemble de ces dernières équivaut à la désignation spectroscopique du système à l'exclusion des nombres quantiques totaux n. Nous avons mis en tête de chaque groupe de trois colonnes la désignation équivalant à la donnée de L_r, S_r, l; la première colonne désignant L, S, J; la seconde comportant M_J et la troisième donnant $\mathcal{A}$.

La comparaison entre l'effet Stark quadratique et la perturbation que nous avons calculée n'a pas de sens dans le cas général car l'effet Stark quadratique varie en $1/d^4$ alors que la perturbation que nous avons calculée varie en $1/d^3$. Cette dernière est toujours prépondérante aux grandes distances, alors que c'est l'inverse qui a lieu pour de très petites valeurs de d. Pour d égal au rayon de la sphère de Weisskopf ([3]) les deux perturbations sont souvent du même ordre de grandeur.

(¹S) p.

$^2P_{\frac{1}{2}}$	$\pm\frac{1}{2}$	0
$^2P_{\frac{3}{2}}$	$\pm\frac{3}{2}$	$+\frac{2}{5}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{5}$

(¹S) d.

$^2D_{\frac{3}{2}}$	$\pm\frac{3}{2}$	$+\frac{14}{35}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$-\frac{14}{35}$
$^2D_{\frac{5}{2}}$	$\pm\frac{5}{2}$	$+\frac{20}{35}$
	$\pm\frac{3}{2}$	$-\frac{4}{35}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$-\frac{16}{35}$

(²S) p.

$^1P_1$	± 1	$+\frac{2}{5}$
	0	$-\frac{4}{5}$
$^3P_0$	0	0
$^3P_1$	± 1	$-\frac{1}{5}$
	0	$+\frac{2}{5}$
$^3P_2$	± 2	$+\frac{2}{5}$
	± 1	$-\frac{1}{5}$
	0	$-\frac{2}{5}$

(²S) d.

$^1D_2$	± 2	$+\frac{4}{7}$
	± 1	$-\frac{2}{7}$
	0	$-\frac{4}{7}$

(²S) d (suite).

$^3D_1$	± 1	$+\frac{1}{5}$
	0	$-\frac{2}{5}$
$^3D_2$	± 2	$+\frac{2}{7}$
	± 1	$-\frac{1}{7}$
	0	$-\frac{2}{7}$
$^3D_3$	± 3	$+\frac{20}{35}$
	± 2	0
	± 1	$-\frac{12}{35}$
	0	$-\frac{16}{35}$

(²P) p.

$^1S_0$	0	0
$^1P_1$	± 1	$-\frac{1}{5}$
	0	$+\frac{2}{5}$
$^1D_2$	± 2	$-\frac{2}{5}$
	± 1	$-\frac{1}{5}$
	0	$-\frac{2}{5}$
$^3S_1$	± 1	0
	0	0
$^3P_0$	0	0
$^3P_1$	± 1	$\frac{1}{10}$
	0	$-\frac{2}{10}$

(²P) p (suite).

$^3P_2$	± 2	$-\frac{2}{10}$
	± 1	$+\frac{1}{10}$
	0	$+\frac{2}{10}$
$^3D_1$	± 1	$+\frac{7}{50}$
	0	$-\frac{14}{50}$
$^3D_2$	± 2	$+\frac{2}{10}$
	± 1	$-\frac{1}{10}$
	0	$-\frac{2}{10}$
$^3D_3$	± 3	$+\frac{10}{25}$
	± 2	0
	± 1	$-\frac{6}{25}$
	0	$-\frac{8}{25}$

(³P) p.

$^2S_{\frac{1}{2}}$	$\pm\frac{1}{2}$	0
$^4S_{\frac{3}{2}}$	$\pm\frac{3}{2}$	0
	$\pm\frac{1}{2}$	0
$^2P_{\frac{1}{2}}$	$\pm\frac{1}{2}$	0
$^2P_{\frac{3}{2}}$	$\pm\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{5}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{5}$
$^4P_{\frac{1}{2}}$	$\pm\frac{1}{2}$	0

(³P) p (suite).

$^4P_{\frac{3}{2}}$	$\pm\frac{3}{2}$	$+\frac{4}{25}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$-\frac{4}{25}$
$^4P_{\frac{5}{2}}$	$\pm\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{25}$
	$\pm\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{25}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$+\frac{4}{25}$
$^2D_{\frac{3}{2}}$	$\pm\frac{3}{2}$	$+\frac{7}{25}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$-\frac{7}{25}$
$^2D_{\frac{5}{2}}$	$\pm\frac{5}{2}$	$+\frac{10}{25}$
	$\pm\frac{3}{2}$	$-\frac{2}{25}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$-\frac{8}{25}$
$^4D_{\frac{1}{2}}$	$\pm\frac{1}{2}$	0
$^4D_{\frac{3}{2}}$	$\pm\frac{3}{2}$	0
	$\pm\frac{1}{2}$	0
$^4D_{\frac{5}{2}}$	$\pm\frac{5}{2}$	$+\frac{5}{35}$
	$\pm\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{35}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$-\frac{4}{35}$
$^4D_{\frac{7}{2}}$	$\pm\frac{7}{2}$	$+\frac{14}{35}$
	$\pm\frac{5}{2}$	$+\frac{2}{35}$
	$\pm\frac{3}{2}$	$-\frac{6}{35}$
	$\pm\frac{1}{2}$	$-\frac{10}{35}$

(¹) R. CAYREL, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1061. Rectification : *lire* à l'avant-dernière ligne de (1) « environ 4 fois » au lieu de « environ 150 fois ».

(²) CONDON et SHORTLEY, *The theory of atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1953, p. 73.

(³) A. UNSÖLD, *V.J.A.G.*, **78**, 1943, p. 213.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le théorème* H *en mécanique quantique.* Note de M. **Raymond Jancel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit un théorème H en mécanique quantique en utilisant la définition d'observables macroscopiques ([1]) et celle d'une densité statistique grossière au sens d'Ehrenfest ([2]).

1° *Opérateurs macroscopiques.* — La définition de tels opérateurs doit s'effectuer nécessairement avant celle d'une densité statistique grossière : en effet, si cette condition préalable n'était pas remplie, cette densité dépendrait de la nature des grandeurs observées ce qui n'est pas compatible avec l'observation macroscopique. Si H est l'hamiltonien d'un système quantique à très grand nombre de degrés de liberté et si ψ_i sont les états propres correspondants, l'opérateur d'énergie macroscopique est défini par

$$\mathcal{H}=\sum_{\alpha}\mathcal{E}^{(\alpha)}P^{(\alpha)}, \tag{1}$$

avec

$$P^{(\alpha)}=\sum_{i=1}^{S^{(\alpha)}}P_{\psi_i}, \tag{2}$$

où $P^{(\alpha)}$ est l'opérateur de projection relatif à la couche d'énergie $e^{(\alpha)}$ comprenant $S^{(\alpha)}$ états ψ_i (dégénérescence introduite par l'observation macroscopique). Soit A l'opérateur quantique d'une observable non commutable avec H ; on lui associe l'opérateur macroscopique $\mathcal{A}$, en lui imposant de commuter avec $\mathcal{H}$: pour construire $\mathcal{A}$, on supprime de la matrice quantique A_{ij} (en s'appuyant sur le caractère macroscopique du système) les éléments correspondant à des couches d'énergie différentes. L'opérateur restant A^{M}_{ij} commute alors avec $\mathcal{H}$ et l'on peut définir une transformation unitaire $T^{(\alpha)}_{ki}$ rendant $\mathcal{A}$ et $\mathcal{H}$ simultanément diagonaux. Soit

$$\Omega^{(\alpha)}_{k}=\sum_{i=1}^{S(\alpha)}T^{(\alpha)}_{ki}\psi_i, \tag{3}$$

le nouveau système orthonormal et $A^{(\alpha)}_{k}$ les valeurs propres de $\mathcal{A}$ dans ce système. A cause de la nature de l'observation macroscopique l'ensemble $A^{(\alpha)}_{k}$ se divisera en $N^{(\alpha)}$ groupes où les $A^{(\alpha)}_{k}$ seront approximativement égaux à une même valeur $a^{(\alpha)}_{\nu}$ ce qui définit des cellules de $s^{(\alpha)}_{\nu}$ états. L'opérateur $\mathcal{A}$ s'écrit donc :

$$\mathcal{A}=\sum_{\alpha}\sum_{\nu=1}^{N(\alpha)}a^{(\alpha)}_{\nu}P^{(\alpha)}_{\nu}, \tag{4}$$

où $P^{(\alpha)}_{\nu}$ est l'opérateur de projection de la cellule ν. (On a $\mathrm{Tr}\,P^{(\alpha)}_{\nu}=s^{(\alpha)}_{\nu}$.) Il est

clair qu'on peut étendre cette définition par les mêmes procédés à un nombre quelconque d'observables macroscopiques.

2. *Ensembles statistiques. Densité grossière.* — Si l'énergie macroscopique du système est connue, la fonction d'ondes du système s'écrit :

$$\Psi(t)=\sum_{i=1}^{S(\alpha)} C_i^{(\alpha)}(t)\,\Omega_i^{(\alpha)}. \tag{5}$$

La méthode statistique consiste à décrire le système macroscopique non par (5) mais par l'ensemble des $\Psi(t)$ compatibles avec l'observation macroscopique. Cet ensemble est alors représenté par une matrice statistique $\overline{\rho}$ donnée par

$$\overline{\rho_{ij}^{(\alpha)}(t)}=\overline{C_i^{(\alpha)}(t)\,C_j^{(\alpha)*}(t)}. \tag{6}$$

où les moyennes sont prises avec une distribution de probabilités convenable. La densité grossière au sens d'Ehrenfest est alors définie par

$$P_{ij}^{(\alpha)}(t)=\frac{\delta_{ij}}{s_\nu^{(\alpha)}}\sum_{i=1}^{s_\nu^{(\alpha)}}\overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)}, \tag{7}$$

et le poids statistique de chaque cellule est $P_\nu(t)=s_\nu^{(\alpha)}P_{ii}(t)$. Ce sont les $P_\nu(t)$ qui décrivent l'état macroscopique du système; à l'instant initial, les $\overline{\rho_{ij}^{(\alpha)}(o)}$ sont donc définis à partir de $P_\nu(o)$; on doit avoir :

$$\overline{\rho_{ij}^{(\alpha)}(o)}=\overline{C_i^{(\alpha)}(o)\,C_j^{(\alpha)*}(o)}=\frac{P_\nu(o)}{s_\nu^{(\alpha)}}\,\delta_{ij}=P_{ij}^{(\alpha)}=(o). \tag{8}$$

3. *Évolution des matrices statistiques.* — Elle s'exprime aisément à partir de (5), en écrivant :

$$C_i^{(\alpha)}(t)=\sum_j U_{ij}C_j^{(\alpha)}(o)$$

avec

$$U_{ij}=\left[\exp\left(-\frac{2\pi i}{h}Ht\right)\right]_{ij}.$$

En prenant les moyennes définies par (6), on a d'après (8) :

$$\overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)}=\sum_{j=1}^{S(\alpha)}|U_{ij}|^2\,\overline{\rho_{jj}^{(\alpha)}(o)}+\sum_{j\neq k}^{S(\alpha)}U_{ik}^*U_{ij}\,\overline{\rho_{jk}^{(\alpha)}}(o)=\sum_{j=1}^{S(\alpha)}|U_{ij}|^2\,\overline{\rho_{jj}^{(\alpha)}}(o), \tag{9}$$

ce qui permet de calculer les expressions de $P_{ij}(t)$ et de $P_\nu(t)$ à partir de $P_\nu(o)$

4. *Théorème* H *statistique.* — On est alors en mesure de démontrer un théorème H quantique; posons :

$$H(t)=\mathrm{Tr}(P\log P)=\sum_i P_{ii}^{(\alpha)}(t)\log P_{ii}^{(\alpha)}(t)=\sum_i\overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)}\log P_{ii}^{(\alpha)}(t). \tag{10}$$

On a, d'après (8) :

$$H(o) = \sum_i P_{ii}^{(\alpha)}(o) \log P_{ii}^{(\alpha)}(o) = \sum_i \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(o)} \log \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(o)}$$

d'où, en utilisant le lemme de Klein ([3]) :

$$H(o) - H(t) = \sum_i \left(\overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(o)} \log \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(o)} - \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} \log P_{ii}^{(\alpha)}(t) \right) \geqq \sum_i \left(\overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} \log \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} - \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} \log P_{ii}^{(\alpha)}(t) \right)$$

La dernière sommation peut aussi s'écrire :

$$\sum_i \left(\overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} \log \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} - \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} \log P_{ii}^{(\alpha)}(t) - \overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} + P_{ii}^{(\alpha)}(t) \right)$$

quantité essentiellement positive puisque $\overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)}$ et $P_{ii}^{(\alpha)}(t)$ sont toujours positifs. On a donc

$$(11) \qquad H(o) - H(t) \geqq o,$$

où le signe d'égalité n'a lieu que pour $\overline{\rho_{ii}^{(\alpha)}(t)} = P_{ii}^{(\alpha)}(t)$ quel que soit i. Ce résultat n'est valable que pour un intervalle de temps t pas trop long après l'observation macroscopique, c'est-à-dire pour un ensemble statistique initial correspondant aux $P_\nu(o)$. Lorsque les $P_\nu(t)$ sont devenus notablement différents de $P_\nu(o)$ à l'instant t_1, on doit définir un nouvel ensemble statistique $P'_\nu(t_1)$.

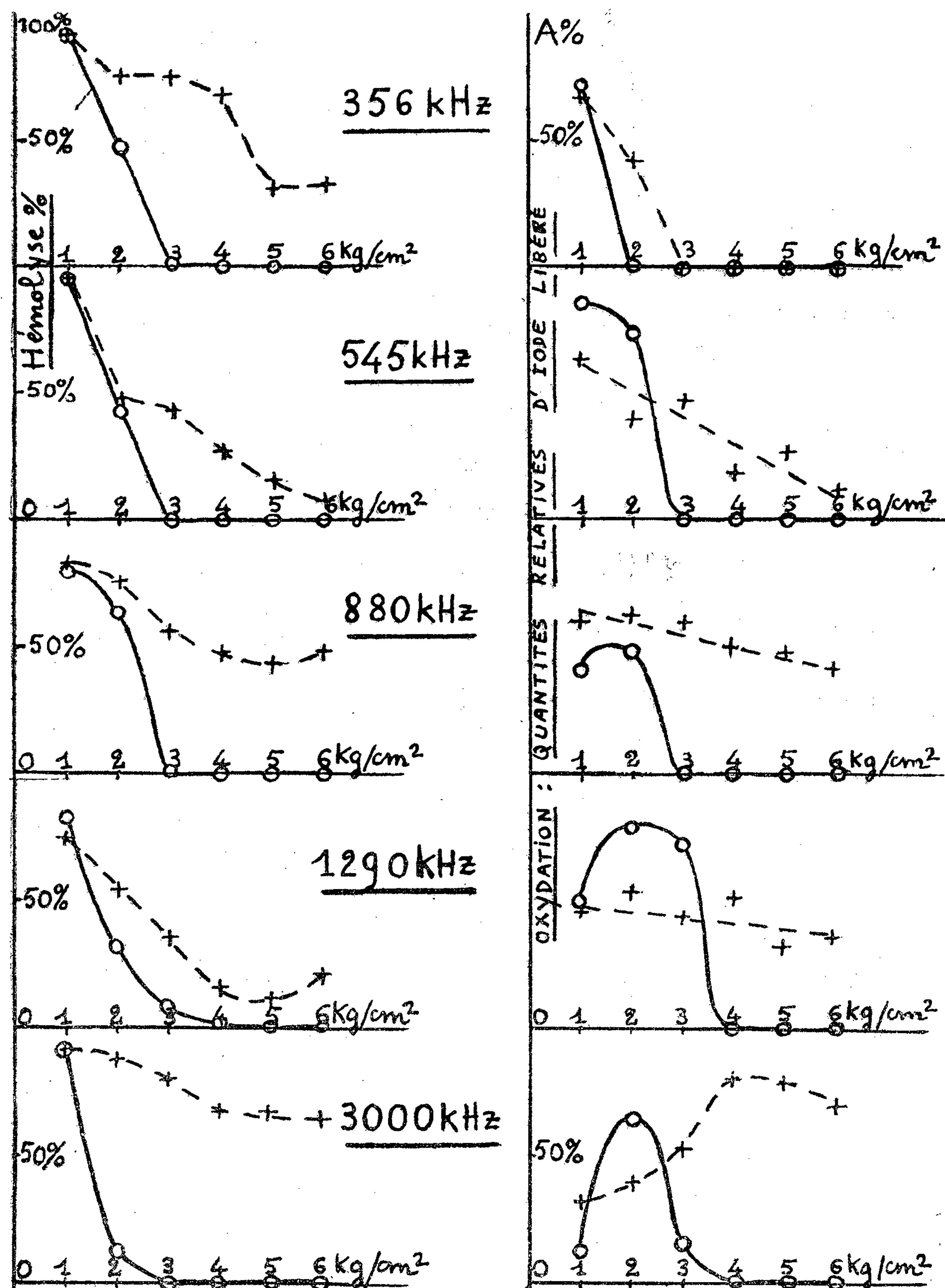
(1) J. von Neumann, *Z. Physik*, 57, 1929, p. 30; N. G. van Kampen, *Physica*, 20, 1954, p. 603.
(2) R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford, 1938
(3) O. Klein, *Z. Physik*, 1931, p. 767.

ULTRASONS. — *Action hémolysante et action chimique des ultrasons. Influence de la fréquence et de la pression.* Note (*) de Mlle **Yvonne Simonot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Deux actions qui dépendent de la cavitation, l'hémolyse et l'oxydation, sont totalement bloquées au-dessus d'une pression de 2 kg/cm² si les possibilités de regazage sont exclues. Mais dans le cas contraire l'hémolyse est seulement freinée, et l'oxydation peut être freinée ou accrue selon la fréquence. L'écart entre la concentration en gaz initiale et la concentration saturante à la pression considérée, est responsable du blocage.

Dispositif expérimental. — On a utilisé des projecteurs à quartz émettant respectivement sous des fréquences de 356, 545, 880, 1290 et 3 000 kHz. Le quartz recouvert de son électrode constituait le fond d'une cuve cylin-

drique à parois de Plexiglas; 10 cm^3 d'eau servaient de joint acoustique. Le tube d'expérience en verre, de 2 cm de diamètre, très rétréci à sa partie



supérieure était relié à une réserve d'air comprimé permettant d'atteindre 6 kg/cm^2.

Conditions d'expérience. — A. Pour l'hémolyse, on a utilisé des globules rouges humains lavés, en suspension très diluée dans le Ringer. La puissance était de 3 W pour 6 cm² de section agissant sur 3 cm³ de liquide. A la fréquence 3 000 kHz il a fallu augmenter l'énergie pour dépasser le seuil de cavitation. La durée d'action choisie pour chaque fréquence a été celle qui donnait à la pression atmosphérique 80 % d'hémolyse. Le taux d'hémolyse a été évalué par colorimétrie après centrifugation. Pour chaque fréquence il a été effectué deux séries d'expériences :

1° En excluant toute possibilité de regazage (action immédiate, tube entièrement rempli et muni d'un orifice capillaire);

2° En saturant de gaz, par agitation pendant 1 mn aux différentes pressions, avant de faire agir les ultrasons.

B. Pour l'oxydation, on a utilisé une solution à 1 % de IK; on a repéré les quantités relatives d'iode libéré par la coloration de l'empois d'amidon.

On a encore effectué deux séries d'expériences à chaque fréquence, l'une sans possibilité de regazage, l'autre après saturation en gaz, mais on a dû ici, en raison de la lenteur de l'oxydation, utiliser pour chaque fréquence une énergie suffisante pour libérer des quantités d'iode comparables avec une durée d'action n'excédant pas 20 mn.

Résultats. — A. Pour les hémolyses, les courbes ci-dessus montrent que sans possibilité de regazage (courbes en trait plein) l'action cesse entre 2 et 3 kg/cm². En solution saturée (pointillé) il y a seulement un ralentissement.

B. Pour les oxydations, les courbes montrent que sans regazage l'action cesse entre 3 et 4 kg/cm² et paraît passer par un maximum qui se déplace vers les pressions élevées à mesure que la fréquence augmente. Si l'on sature en gaz, l'effet oxydant, qui diminue beaucoup pour un faible accroissement de pression aux fréquences basses (356 et 545 kHz) diminue très peu aux fréquences moyennes (880 et 1290) et augmente à 3 000 kHz.

Conclusion. — L'influence de la pression, comme nous l'avons déjà montré pour celle de la température, doit être étudiée sur des liquides saturés de gaz. La différence d'allure des courbes montre les erreurs que l'on peut commettre en négligeant cette condition essentielle. Les phénomènes sont probablement liés au nombre et à la vie moyenne efficace des bulles de cavitation et ces résultats permettront d'éclaircir le mécanisme de leur action.

(*) Séance du 27 février 1956.

MAGNÉTISME. — *Résonance de ferrites à point de compensation, en champ polarisé circulairement (Résonance ferrimagnétique).* Note (*) de MM. **Jean Paulevé** et **Bernard Dreyfus**, transmise par M. Louis Néel.

L'utilisation de champs à haute fréquence polarisés circulairement permet de séparer deux types de raie d'absorption résonnante dans la région des points de compensation magnétique, l'une ayant un rapport gyromagnétique de signe opposé à celui de l'électron.

Dans un travail récent ([1]) il a été suggéré de reprendre les études de résonance ferrimagnétique dans des champs H. F. polarisés circulairement. En particulier au voisinage du point de compensation magnétique, la raie « d'échange » ([2]), ([3]) doit apparaître avec un sens de polarisation opposé à celui de l'électron (sens normal).

L'un d'entre nous (J. P.) a repris l'étude expérimentale ([4]) de cette question, à 9 400 Mc, sur des échantillons sphériques, placés dans une cavité résonnante en mode TE_{111} à polarisation circulaire, couplée à un guide rectangulaire (couplage à réaction). La sélectivité entre les absorptions dues aux deux polarisations est supérieure à 10^{-3}. Les températures ont été obtenues par une circulation de liquide avec une stabilité assurée à 1/10° de degré de — 60° à + 100° C.

Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié les ferrites $Li_{0,5}Fe^{+++}_{2,5-a}Cr^{+++}_{a}O_4$. Les courbes donnant g_{eff} en fonction de la température ont été relevées par J. S. van Wieringen ([5]) pour $a = 1,25$ et $a = 1,5$ dans les régions assez éloignées de la température de compensation et concordent avec les nôtres. La figure 1 représente nos résultats pour $a = 1,5$, avec indication de la polarisation qui donne lieu à une absorption.

Les courbes obtenues sur les autres ferrites de la série ont même allure. Pour tous, on observe également de part et d'autre de T_c une absorption dans les champs faibles avec la même polarisation que la raie existante.

Interprétation des résultats. — La plupart des résultats observés (position, intensité et polarisation de la raie) s'interprètent en suivant l'évolution avec la température de l'hyperbole lieu des points de résonance, qui fournit en même temps des indications sur l'intensité des raies et leur existence ([1]). Deux segments d'hyperbole 1 et 2 sont à considérer :

a. $T < T_M$ (*fig.* 2*a*), 1 ne s'observe pas : il correspond à un champ H très élevé et une intensité qui est d'autre part très faible; 2 correspond à la résonance « ferromagnétique » usuelle; il disparaîtra avant T_M lorsque l'hyperbole passera au-dessus de la droite d'ordonnée $-\omega_0$, sans que H devienne infini et l'on n'observe plus qu'une bosse très aplatie qui n'est pas une véritable résonance ([1]).

a. $T_M < T < T_c$ (*fig*. 2*b*), 1, résonance « d'échange », apparaît dès que le sommet de l'hyperbole traverse la droite $\omega = + \omega_0$ sous forme d'une bosse très aplatie, et ceci pour une valeur *finie* de H; 2, n'est pas observable.

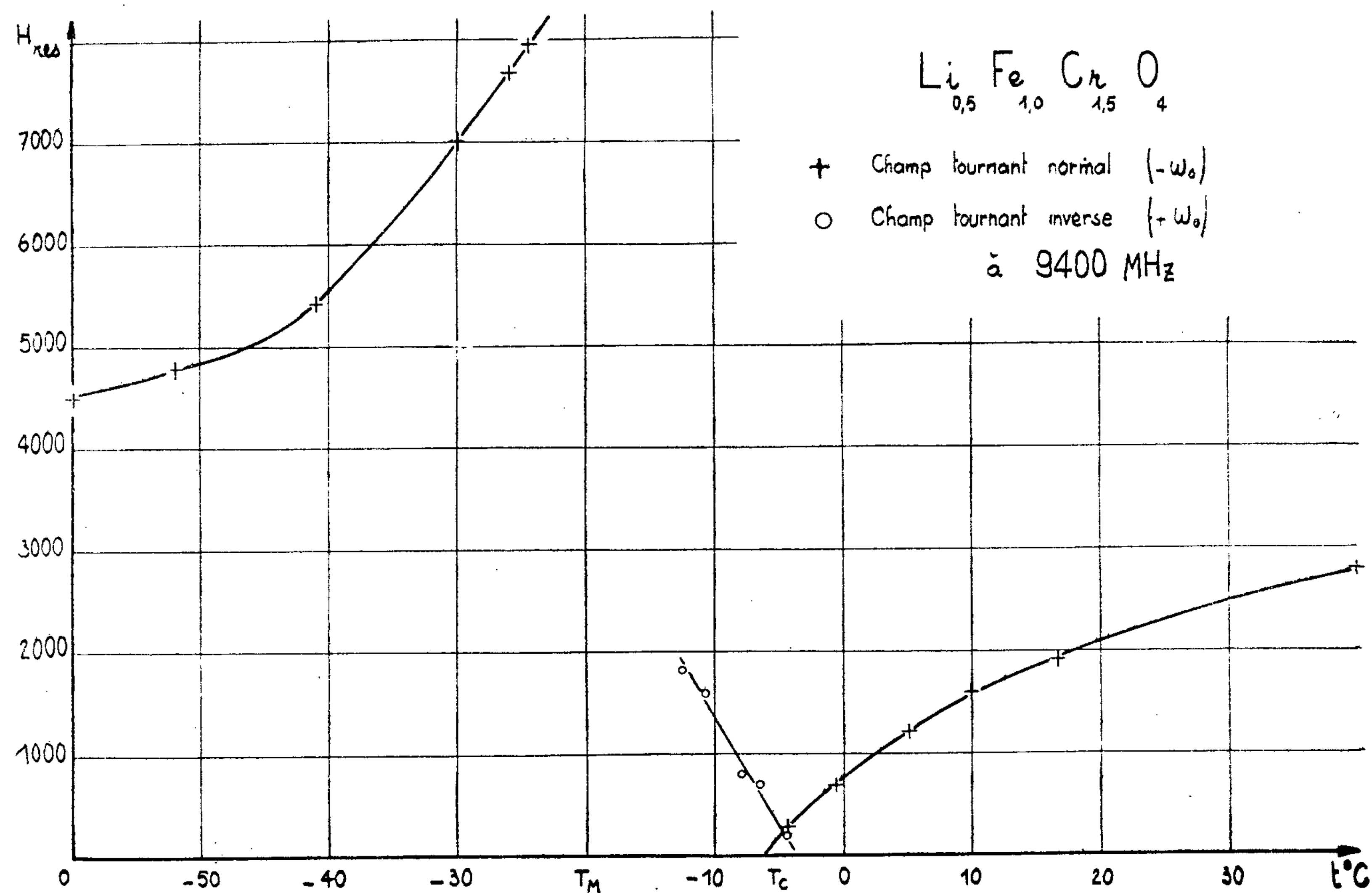


Fig. 1.

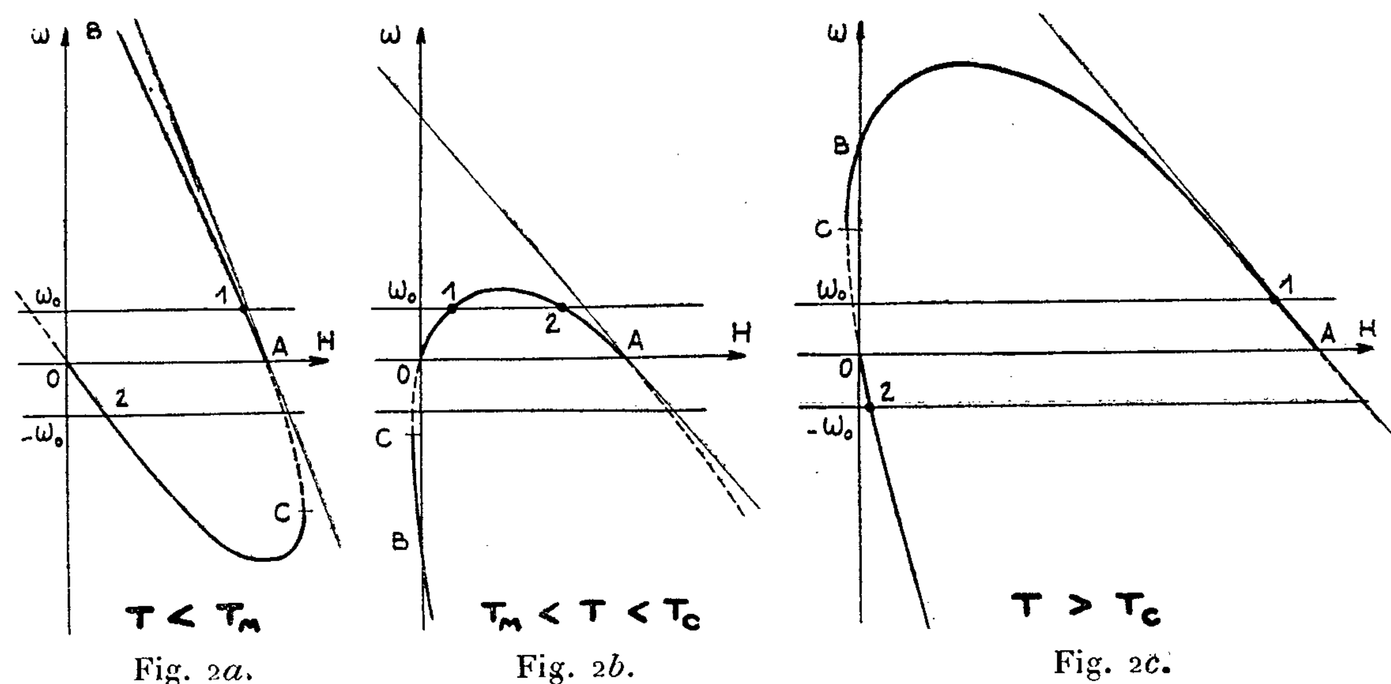


Fig. 2*a*. Fig. 2*b*. Fig. 2*c*.

T_M, température de compensation magnétique.
T_c, température de compensation du moment cinétique.

c. $T = T_c$. L'hyperbole a une tangente verticale à l'origine. En champ nul ($g_{eff} = \infty$) la raie « ferromagnétique » apparaît en même temps que disparaît la raie « d'échange ». Notons qu'à la différence des cas précédents la raie « ferromagnétique » *intense dès son apparition* semble provenir des champs « négatifs ». La même chose peut être dite pour la disparition de la raie « d'échange ».

d. $T > T_c$ (*fig.* 2 *c*). Il ne reste plus que la résonance « ferromagnétique » (point 2).

Toutes ces particularités, déduites des équations de Bloch, *sans terme d'anisotropie* sont en excellent accord avec les mesures.

Pour le ferrite $a = 1,25$, déjà étudié par Mc Guire ([3]) en champ rectiligne à 22 500 Mc, l'un de nos échantillons présente des phénomènes plus complexes. Entre autres la résonance d'échange (sens inverse) s'accompagne d'une raie en sens normal pour la même valeur du champ. Le rapport des intensités des deux raies varie avec *t*. Nous pensons qu'il peut s'agir là d'une manifestation des champs d'anisotropie : les aimantations décrivent des ellipses décomposables en deux mouvements circulaires de sens opposé. Un calcul montre que ce phénomène est sensible surtout pour la résonance d'échange.

Nos résultats nous font penser que la branche qui, d'après Mc Guire, serait « ferromagnétique » est en réalité la résonance « d'échange » en dessous de 58° C. La raie en champ beaucoup plus faible est sensible à l'hystérésis et même si elle a une origine « résonnante », elle ne peut être traitée aussi simplement à cause de l'importance des champs coercitifs.

(*) Séance du 27 février 1956.
(1) B. DREYFUS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1270.
(2) R. K. WANGSNESS, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 831.
(3) T. R. MAC GUIRE, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 831.
(4) J. PAULEVÉ, *Archives des Sciences*, C. R. du Colloque Ampère, 1956 (à paraître).
(5) *Cahiers de Physique*, n° 62, 1955, p. 45.

MAGNÉTISME. — *Ferromagnétisme induit, nettement caractérisé, par addition d'ions lithium dans l'oxyde de nickel.* Note (*) de M. **NICOLAS PERAKIS**, Mlle **ALICE SERRES**, MM. **GIUSEPPE PARRAVANO** et **JULES WUCHER**, transmise M. Gabriel Foëx.

1. Ainsi qu'on l'a montré avec l'oxyde cuivreux ([1]), un semi-conducteur peut être caractérisé par son comportement thermomagnétique, les renseignements obtenus, étendus et nuancés, complétant ceux donnés par l'étude électrique. Comme suite à ces recherches, nous avons entrepris une étude analogue sur l'oxyde de nickel — conducteur à vacances d'électrons *d* — additionné d'ions étrangers, mono- et polyvalents, dia- et paramagnétiques. Dans cette Note nous nous limiterons au cas des ions diamagnétiques Mg^{2+} et Li^{+}; nous y exposerons brièvement, sans les interpréter, les résultats d'une étude thermomagnétique détaillée d'une solution solide $NiO + MgO$ et de trois solutions $NiO + Li_2O$ de concentrations différentes, préparées et analysées par l'un de nous, qui en a fait l'étude thermoélectrique ([2]).

2. Les concentrations des solutions $NiO + Li_2O$, ①, ② et ③ étaient

respectivement 1,07.10[20], 5,6.10[20] et 1,02.10[21] ions Li^+ par centimètre cube de NiO. La concentration nominale de la solution NiO + MgO était 1 mol %, la quantité de MgO réellement dissoute, probablement plus faible, n'ayant pas été déterminée. Cette lacune est pratiquement sans influence sur le comportement thermomagnétique du cristal mixte, magnétiquement plus dilué que NiO, de même conductivité que le cristal mixte (²). Les substances étaient scellées sous *vide* dans des ampoules de quartz de comportement thermomagnétique connu. Les champs magnétiques utilisés étaient compris entre 7 700 et 2 100 Oe.

3. Le graphique ci-après, où χ est la susceptibilité spécifique mesurée et T la température absolue, traduit les résultats de nos mesures.

a. NiO + MgO. — Sa susceptibilité est *indépendante* du champ magnétique, au moins entre 7700 et 2 100 Oe, dans tout l'intervalle de température exploré : 84 — 1526° K (courbe I, *fig.* 1); très sensiblement constante de 84 à ∼150° K, elle est maximum ($\chi_m = 12,53.10^{-6}$) autour de 604° K (³) et décroît ensuite, suivant une loi de Curie-Weiss au-dessus de 1000° K.

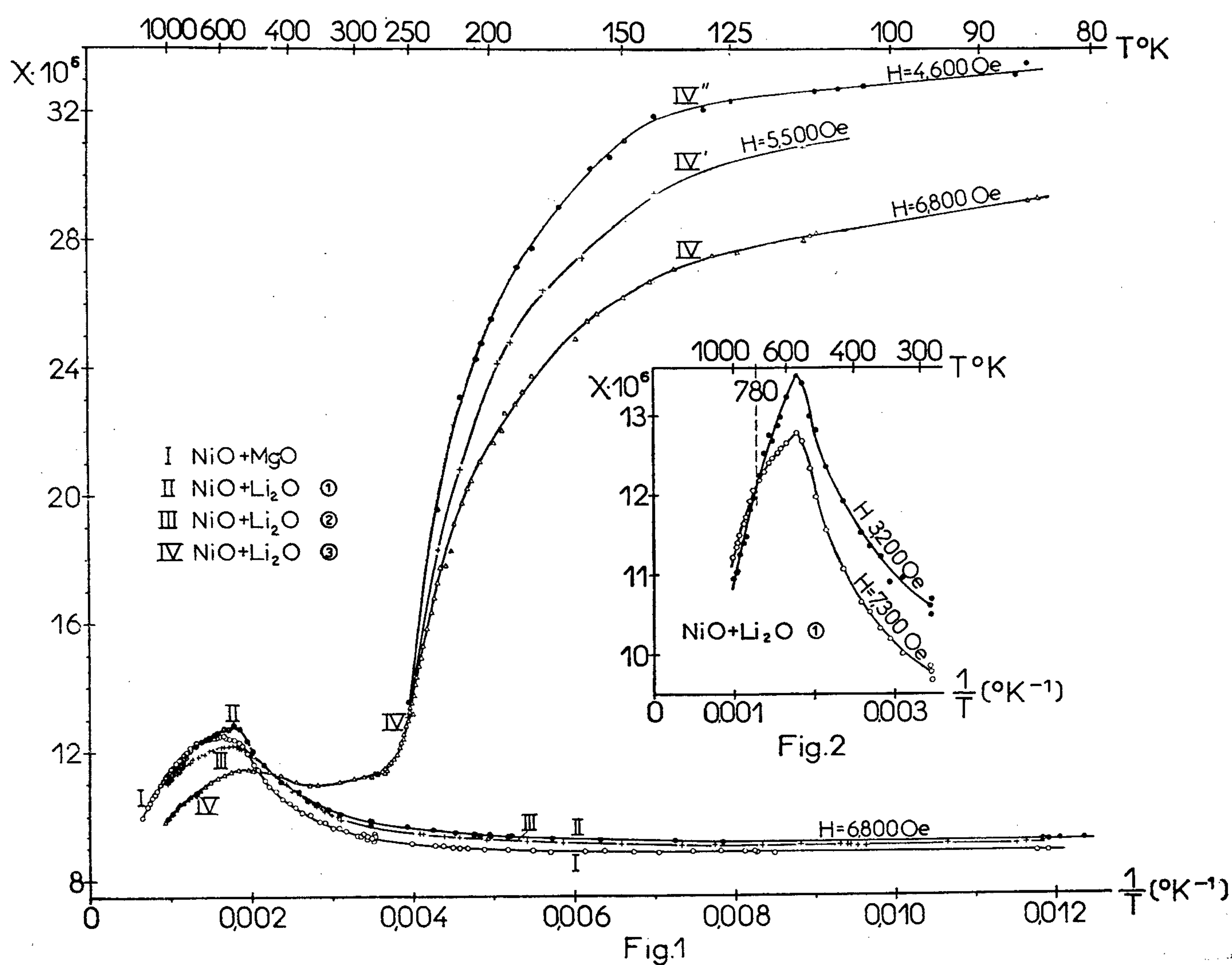


Fig.2

Fig.1

NiO contenait comme principale impureté des ions Na^+, responsables d'un niveau d'impureté avec une densité de 9,8.10[20] trous par centimètre cube de

cristal, la même que dans $NiO + MgO$. En déduisant le magnétisme induit qui en résulte des ordonnées de la courbe I, on obtiendrait le paramagnétisme de NiO pur entre 84 et 1526° K, l'effet de la dilution magnétique dû aux ions Mg^{2+} étant de 0,5 %. On y reviendra.

b. $NiO + Li_2O$ (1). — Étudiée entre 81 et 1011° K, sa susceptibilité montre une *nette sensibilité au champ*, dans le sens ferromagnétique au-dessous de 780° K, dans le sens inverse au-dessus. Le point d'inversion est très apparent sur le graphique de la figure 2, où la courbe 7300 Oe présente une discontinuité — visible aussi sur la courbe II (6800 Oe) de la figure 1 — qui n'apparaît pas sur la courbe 3200 Oe, continue jusqu'au maximum de susceptibilité, situé vers 560° K.

c. $NiO + Li_2O$ (2) (courbe III, *fig.* 1 : 6800 Oe, 86 — 1044° K). — On y observe une phase ferromagnétique, plus faible que dans la solution (1), qui disparaît au-dessus de 565° K, température du maximum de susceptibilité : $\chi_m = 12,18.10^{-6}$.

d. $NiO + Li_2O$ (3) (courbes IV, IV′ et IV″, *fig.* 1). — Étudiée entre 84 et 1079° K, cette solution présente une phase ferromagnétique de forte densité, dont le point de Curie est voisin de 265° K. Au-dessus de cette température toute sensibilité au champ a disparu, la courbe (χ, 1/T) accusant une inflexion vers 440° K, sans qu'au-dessous apparaisse de *conductibilité métallique* décelable.

4. *En résumé*, le paramagnétisme de NiO passe par un maximum, pour s'exprimer à haute température par une loi de Curie-Weiss. Un ferromagnétisme induit apparaît dans les solutions $NiO + Li_2O$, de forte densité dans la plus concentrée d'entre elles. L'interprétation de ces résultats suivra, d'autres cristaux mixtes étant en cours d'étude.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) N. Perakis et Mlle A. Serres, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 387-394.

(2) G. Parravano, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 5-10.

(3) Mlle H. La Blanchetais (*J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 765-771) situe le maximum vers 647° K.

SPECTROGRAPHIE. — *Étude spectrographique des diverses parties d'une tige saine de* Pelargonium zonale *et des tumeurs artificiellement provoquées sur une tige semblable*. Note de Mlle **Raymonde Lagrange**, présentée par M. Roger Heim.

L'examen spectrographique montre que la répartition des éléments décelés est la même pour les parties extérieure et intérieure des tumeurs, et qu'elle semble plus voisine de celle observée dans l'épiderme que dans les autres parties de la tige saine.

Les matériaux nécessaires à ce travail m'ont été donnés par Mlle Salmon, qui les avait préparés dans les laboratoires de l'Institut Pasteur au cours

d'une étude sur les tumeurs provoquées par inoculation à l'*Agrobacterium tumefaciens* des parties extérieures d'une tige.

J'ai pu examiner l'épiderme, l'écorce, la lignine et la moelle d'une tige saine de *Pelargonium* ainsi que les portions extérieures et intérieures des tumeurs développées sur une tige semblable. Le liber de la tige n'a pu être isolé, restant attaché en partie à l'écorce, en partie à la lignine, mais en si faibles quantités qu'il ne semble pas devoir en résulter d'erreur sensible sur les déterminations. Ces dernières ont été faites après calcination modérée des échantillons, afin de réaliser, par destruction de la matière organique, une concentration jugée insuffisante par simple séchage. Les rapports des poids de matière séchée aux poids des résidus de calcination sont respectivement, pour l'épiderme, l'écorce, la lignine, la moelle et les parties extérieure et intérieure de la tumeur, égaux à 26, 42, 62, 85, 7 et 8. Ces nombres accusent une teneur en matière minérale nettement plus élevée pour les tumeurs que pour les diverses parties de la tige saine.

Les spectres, obtenus en utilisant l'arc continu 110 V entre électrodes de charbon (la substance étant placée dans la cavité de l'anode), ont été examinés dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 2 300 et 5 000 Å.

TABLEAU I.

Éléments decelés...	Si.	Ti.	Sr.	Ba.	Al.	Fe.	Mn.	Cu.
Sensibilité.........	10^{-4}.	10^{-5}.	10^{-5}.	10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-5}.	10^{-5}.	10^{-6}.
Tige saine :								
Épiderme.........	++	—	++	+	++	+	+	——
Écorce...........	+	——	++	—	+	—	—	——
Lignine...........	+	——	++	—	+	+	+	——
Moelle...........	—	——	++	—	+	—	—	——
Tumeur :								
Partie externe.....	+	——	++	—	+	+	+	——
» interne.....	+	——	++	—	+	+	+	——

TABLEAU II.

Éléments decelés...	Si.	Ti.	Sr.	Ba.	Al.	Fe.	Mn.	Cu.
Tige saine :								
Épiderme.........	—	———	+	—	+	—	—	———
Écorce...........	——	———	—	——	——	———	———	———
Lignine...........	——	———	—	——	——	——	——	———
Moelle...........	———	———	—	——	——	——	———	.
Tumeur :								
Partie externe.....	—	———	+	—	—	—	—	———
» interne.....	—	———	+	—	—	—	—	———

Signes représentant les divers ordres de grandeur :

.	inférieur à 10^{-6},	—	de 10^{-4} à 10^{-3},
———	de 10^{-6} à 10^{-5},	+	de 10^{-3} à 10^{-2} (0,1 à 1 %),
——	de 10^{-5} à 10^{-4},	++	de 10^{-2} à 10^{-1} (1 à 10 %).

Les résultats expérimentaux ont été rassemblés dans un tableau où sont mentionnés à titre indicatif, pour chaque élément, les ordres de grandeur des teneurs rapportées au poids des cendres (tableau I). Dans un second tableau, ces teneurs sont rapportées au poids de matière séchée (tableau II).

On constate ainsi la présence des mêmes éléments dans les diverses parties de la tige saine et des tumeurs.

Pourtant deux faits semblent devoir être soulignés. D'une part, si l'ordre des teneurs en chacun des éléments reste le même pour les parties externe et interne des tumeurs, il subit des variations sensibles d'une partie à l'autre de la tige saine, l'épiderme se différenciant nettement par des teneurs plus élevées, notamment en ce qui concerne le silicium et l'aluminium. D'autre part, les teneurs observées dans les tumeurs semblent plus voisines de celles de l'épiderme que des autres parties de la tige saine, rapportées au poids de matière sèche.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul de la susceptibilité magnétique des carbures éthyléniques*. Note de MM. **Jacques Tillieu** et **Jean Guy**, transmise par M. Jean Cabannes.

1. Les carbures éthyléniques comportent usuellement diverses liaisons σ analogues à celles rencontrées dans les carbures saturés, et dont la susceptibilité magnétique a été précédemment calculée [1]. Ils comportent de plus des liaisons σ de type nouveau : l'une entre les deux atomes à hybridation trigonale de la double liaison, les autres reliant un carbone trigonal soit à un carbone tétragonal, soit à un hydrogène. Pour ces liaisons, on détermine les susceptibilités suivant les principes et formules donnés dans la même Note. Le tableau I réunit les résultats correspondants, obtenus à partir des orbitales moléculaires construites comme précédemment et comportant les coefficients de C. A. Coulson [2], car ceux-ci conduisent déjà aux meilleurs résultats pour les carbures saturés.

Tableau I.

Valeurs molaires $\times 10^6$.

	$-\chi_{zz}$.	$-\chi^L_z$.	$-\chi^L_{yy}$.	$+\chi^+_{yy}$.	$-\chi_{yy}$.	$-\chi$.
Liaison σC — C (trigonal-trigonal).........	2,04	2,45	3,47	0,59	2,88	2,60
Liaison σC — C (tétragonal-trigonal).......	2,24	3,56	4,68	1,28	3,40	3,01
Liaison C — H (trigonal).................	3,41	2,27	3,97	0,08	3,90	3,74

2. Le calcul de la susceptibilité des électrons π présente une particularité importante par suite de l'existence du plan nodal caractéristique de la fonction d'onde de ces électrons. Il convient de remarquer que l'équation d'Euler du

problème s'écrit ici, en considérant l'ensemble des deux électrons :

$$\frac{4\pi^2 e}{h^2 c}\psi_0(M_{u1}+M_{u2})\psi_0+\psi_0^2\Delta g_u+2\psi_0\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\psi_0\,\overrightarrow{\text{grad}}\,g_u=0.$$

Comme $\psi_0=0$ dans tout le plan nodal, la fonction g_u peut comporter dans ce plan une discontinuité qui est sans conséquence pour les grandeurs physiques mesurables. Cette possibilité est analogue à celle déjà rencontrée pour le calcul de certaines polarisabilités [3]. Le plan nodal partage l'espace en deux moitiés dans chacune desquelles l'invariance de jauge [4] permet de choisir arbitrairement l'origine des coordonnées et d'effectuer un calcul séparé. Pour les calculs numériques, il convient de prendre l'origine au centre de gravité électronique du demi-espace; ce choix présente l'avantage de rendre minima les valeurs absolues des termes de Langevin ainsi que les termes correctifs rigoureux; pour des fonctions g_u seulement approchées, l'intérêt de cette méthode est confirmé par une nette diminution de l'erreur commise.

En supposant que les électrons π participant à la liaison entre les deux atomes de carbone A et B peuvent être décrits par la fonction d'onde

$$\psi_0=N[\varphi_{0A}(1)\,\varphi_{0B}(2)+\varphi_{0A}(2)\,\varphi_{0B}(1)+\lambda\{\varphi_{0A}(1)\,\varphi_{0A}(2)+\varphi_{0B}(1)\,\varphi_{0B}(2)\}],$$

où φ_{0A}, φ_{0B} sont les orbitales $2p_x$ du carbone, par exemple

$$\varphi_{0A}=\left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_A\sin\theta_A\cos\varphi\, e^{-\beta r_A},$$

le calcul est simplement effectué sur l'un des demi-espaces avec l'approximation usuelle à un paramètre [5],

$$g_u=if_u=ia_u(v_1w_1+v_2w_2)\qquad \begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

(l'axe Oz est parallèle à la liaison).

Les divers résultats partiels sont multipliés par 2 pour tenir compte de l'espace total, et finalement les termes paramagnétiques correctifs et les susceptibilités s'expriment à l'aide des seuls termes de Langevin par les formules

$$\chi_{uu}^{+}=-\frac{(\chi_v^L-\chi_w^L)^2}{\chi_v^L+\chi_w^L},$$

$$\chi_{uu}=\frac{4\chi_v^L\chi_w^L}{\chi_v^L+\chi_w^L}.$$

Le tableau II réunit les valeurs numériques pour deux fonctions d'onde :

a. un produit d'orbitales moléculaires $\lambda=1$, $\beta=1{,}625/a_0$, $\rho=1{,}33$ Å (coefficient de Slater) :

b. la fonction de Craig [6] : $\lambda=0{,}264$, $\beta=1{,}716/a_0$, $\rho=1{,}34$ Å.

TABLEAU II.

Valeurs molaires $\times 10^6$.

	a.	*b.*		*a.*	*b.*
$-\chi^{L}_{x}$	0,93	0,92	$+\chi^{+}_{yy}$	4,20	3,45
$-\chi^{L}_{y}$	1,44	1,21	$+\chi^{+}_{zz}$	0,11	0,04
$-\chi^{L}_{z}$	6,53	5,70	$-\chi_{xx}$	4,72	4,00
$-\chi^{L}_{xx}$	7,97	6,91	$-\chi_{yy}$	3,27	3,15
$-\chi^{L}_{yy}$	7,47	6,62	$-\chi_{zz}$	2,27	2,09
$-\chi^{L}_{zz}$	2,37	2,13	$-\chi$	3,42	3,08
$+\chi^{+}_{xx}$	3,25	2,91			

3. Par additivité (4), les susceptibilités des liaisons étudiées donnent les susceptibilités moyennes des carbures éthyléniques. Le tableau III compare les valeurs obtenues pour divers carbures par notre méthode avec les orbitales moléculaires (O. M.) ou avec la fonction de Craig (C.), par l'expérience (E.), par l'ancienne systématique de Pascal (A. S.) (7) et enfin par la nouvelle systématique de Pascal et de ses collaborateurs (N. S.) (8).

TABLEAU III.

Valeurs molaires de $\chi \times 10^6$.

Corps.	O. M.	C.	E.	A. S.	N. S.
Éthylène	21,28	20,94	–	18,27	17,3
Butène-2	44,24	43,90	–	41,99	41,8
Triméthyléthylène	55,72	55,38	54,14	53,85	54,05
Méthyl-2-heptène-4	89,40	89,06	88,0	89,43	88,2
Méthyl-5-nonène-5	112,17	111,83	111,6	113,15	111,0
Diméthyl-2.5-heptène-4	100,88	100,54	100,6	101,29	100,5

(1) J. GUY et J. TILLIEU, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 382.
(2) *Trans. Far. Soc.*, 33, 1937, p. 388; *Proc. Phys. Soc.*, A 54, 1942, p. 51.
(3) J. GUY, M. HARRAND et J. TILLIEU, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 373.
(4) J. TILLIEU et J. GUY, *Comptes rendu*, 239, 1954, p. 1283.
(5) J. TILLIEU et J. GUY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1402.
(6) D. P. CRAIG, *Proc. Roy. Soc.*, A 200, 1949-1950, p. 272.
(7) P. PASCAL, V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, 2, p. 553.
(8) A. PACAULT, N. LUMBROSO et J. HOARAU, *Cahiers de Physique*, 43, 1949, p. 54.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des transitions* γ *dans la réaction* $^{20}Ne(d, p)^{21}Ne^{\star} \to (\gamma)\,^{21}Ne$. Note (*) de MM. **SERGE GORODETZKY**, **THÉO MULLER** et **MARCEL PORT**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un travail précédent (1), (2) nous avons étudié au moyen d'un compteur proportionnel les groupes de protons de la réaction $^{20}Ne(d, p)^{21}Ne$. A l'aide du même dispositif de cible gazeuse nous avons mesuré les cascades

de rayons γ accompagnant les groupes de protons de cette réaction. Le gaz employé est le mélange naturel du néon spectroscopiquement pur. Les deutons ont une énergie de 1,13 MeV à l'endroit où les protons de la réaction sont détectés. Dans ces conditions l'épaisseur de la cible est de 30 à 50 keV pour des deutons de cette énergie, selon la pression du néon. Les protons sortent à 90° par rapport au faisceau incident et passent à travers une feuille mince d'aluminium de 1,52 mg/cm². Le détecteur proton est un cristal mince de KI(Tl). A 180° de celui-ci se trouve un cristal de NaI(Tl) de 1 1/2″ de haut et 1 1/2″ de diamètre. Les deux photomultiplicateurs R. C. A. 6342 qui suivent les deux cristaux attaquent des amplificateurs distribués (bande passante 200 Mc) et un circuit à coïncidences rapides. Ce circuit a été soigneusement mis au point à l'aide des coïncidences α-γ de la transition AcC — AcC″ avec une source d'AcC déposée électriquement sur un support mince. Cette source donnant des γ de basse énergie (0,350 MeV) et des α de parcours relativement faible, garantit une bonne détection des coïncidences du néon.

Le temps de résolution mesuré par la méthode des coïncidences retardées est dans ces conditions de $2\tau = 6,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-9}$ s. Utilisant les coïncidences p-γ du néon nous obtenons le même temps de résolution soit $2\tau = 6,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-9}$ s. Un signal proportionnel à l'énergie des particules détectées est dérivé à la cinquième dynode des deux photomultiplicateurs et passe à travers deux amplificateurs linéaires suivis d'un discriminateur ou d'un sélecteur à un canal. Une coïncidence triple lente d'un temps de résolution de $2\tau = 10^{-6}$ s de ces deux signaux avec le signal de la coïncidence rapide déclenche le balayage d'un oscillographe 303 AH Dumont dont l'amplificateur y reçoit les impulsions du photomultiplicateur γ (*fig.* 1). Ces impulsions sont photographiées. L'intérêt de la coïncidence triple est de pouvoir rejeter les petites impulsions dues à des neutrons ou à des rayons γ dans le compteur proton et de pouvoir mesurer le nombre de γ du néon d'une certaine énergie. Cette méthode permet donc d'éliminer tous les rayons γ autres que ceux provenant de la réaction $^{20}Ne(d, p)$. Dans ces conditions nous avons établi avec soin que le circuit ne répond pas aux coïncidences γ-γ ou n-γ. En particulier les γ d'annihilation ne sont pas détectés. En effet, un absorbant de 2/10ᵉ de millimètre d'aluminium mis devant le compteur proton fait disparaître 97 % des coïncidences mesurées. Nous avons aussi vérifié que le rapport de comptage cible vide/cible remplie du néon ne dépassait pas 10 %. Des mesures faites avec d'autres gaz tels que O_2, N_2, CO_2 et H_2 ont permis d'établir la nature des coïncidences p-γ en l'absence de néon et de montrer qu'aucun de ces corps ne donnait lieu à des coïncidences gênantes dans le domaine des énergies de γ étudiés. Les coïncidences parasites s'expliquent par la présence d'une faible quantité d'azote. Or les γ de la réaction $^{14}N(d, p)\,^{15}N$ ont une énergie beaucoup plus élevée et ne donnent qu'un faible fond continu dans la région d'énergie qui nous intéresse et n'introduisent ainsi aucune erreur dans les mesures.

Malgré la faible épaisseur de la partie utile de la cible (30 à 50 keV) nous avons obtenu un bon rapport de comptage grâce à un centrage minutieux contrôlé en permanence au moyen d'une fenêtre en pyrex située beaucoup plus bas que la partie utile du néon et servant également à arrêter le faisceau. La géométrie est en effet telle que le compteur proton ne voit que le néon à l'exclusion de feuilles minces et diaphragmes frappés également par le faisceau.

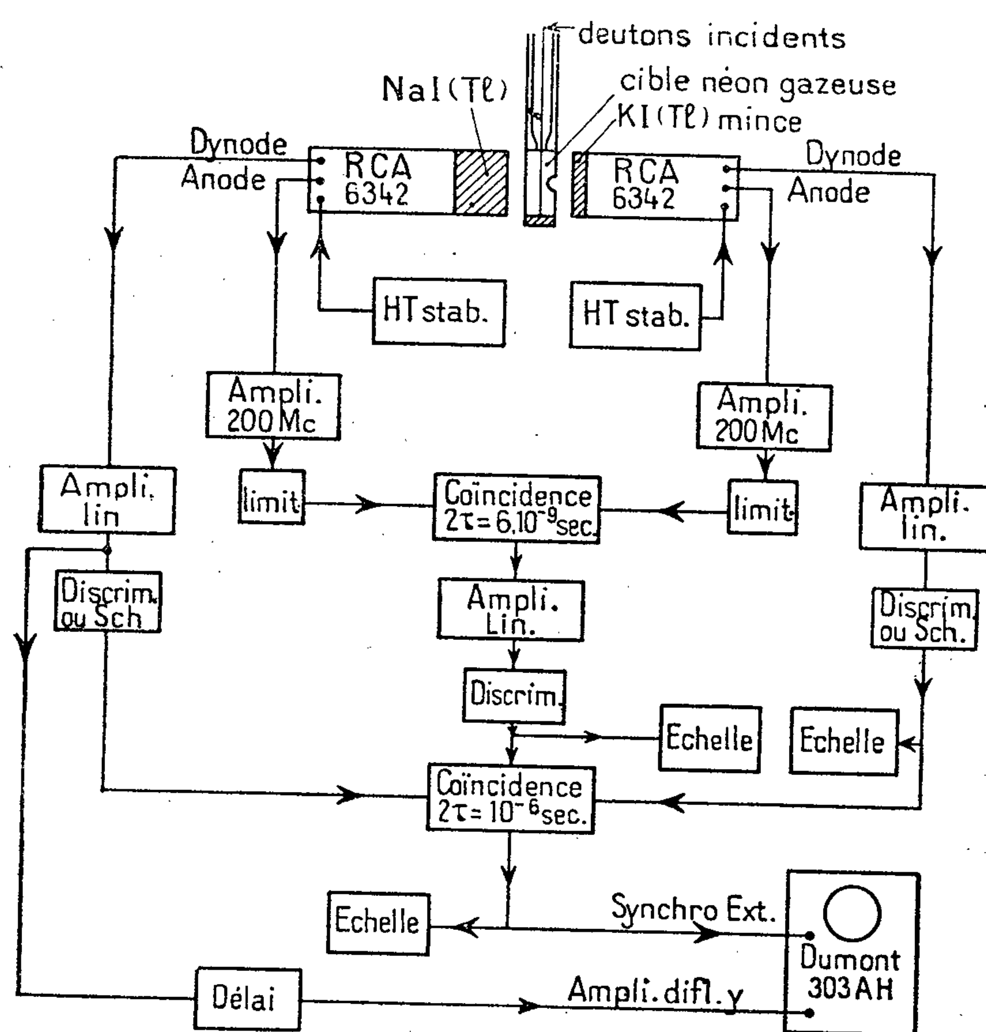


Fig. 1.

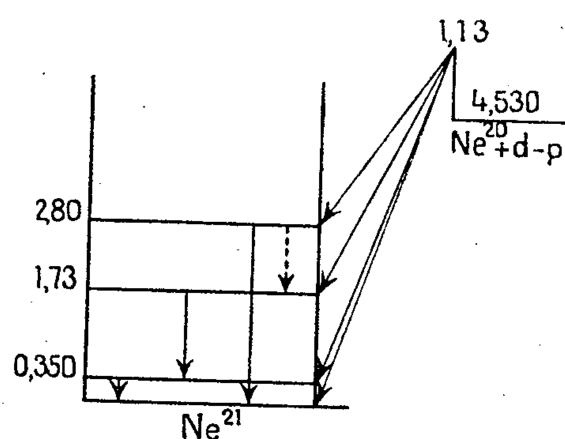


Fig. 2.

Fig. 1. — Représentation schématique du dispositif expérimental.

Fig. 2. — Schéma des cascades γ de la réaction $^{20}\text{Ne}(dp)^{21}\text{Ne}^*(\gamma)^{21}\text{Ne}$.

L'ensemble des circuits servant à la mesure de l'énergie des γ a été soigneusement calibré en utilisant les γ d'énergie connue : AcC″(0,350 MeV), ^{137}Cs, ^{60}Ni, ^{22}Na, ^{24}Na, ^{12}C(d, p), ^{19}F(p, α, γ). Avant et après chaque mesure la stabilité de l'ensemble a été contrôlée à l'aide de sources connues ayant des énergies très voisines de celle des γ à étudier (^{24}Na, ^{60}Co). On a donc une mesure très précise de l'énergie par comparaison directe et interpolation. Aucun des γ trouvés ne peut être attribué à l'un des isotopes rares du néon. Ceci est aussi en accord avec les mesures de groupes de protons ([1]). Les α de ^{20}Ne(d, α) ainsi que les groupes de protons conduisant à des niveaux supérieurs à celui de 2,8 MeV du ^{21}Ne ont des parcours trop faibles pour être détectés.

Au total environ 10^5 γ en coïncidence avec des protons ont servi à ces mesures. Le nombre de coïncidences fortuites était inférieur à 2 %. L'analyse des résultats donne les énergies de γ suivantes : 0,35, 1,05, 1,42 et 2,78 MeV. Ces valeurs

sont les valeurs moyennes de plusieurs expériences répétées à différentes reprises et l'erreur est de ± 30 keV. L'absence d'autres γ du $^{21}Ne^{*}$ signifie — estimons-nous — que leur intensité est inférieure à 20 %. On aboutit donc au schéma de la figure 2.

Le γ de 1,05 MeV est indiqué en pointillé sur la figure 2 entre les niveaux 2,80 et 1,73 MeV du ^{21}Ne. En effet il subsiste la possibilité d'un γ d'énergie voisine compris entre le niveau 3,73 et 2,80 MeV (soit 0,97 MeV) ceci rend pour l'instant un peu moins certain l'attribution du γ (indiqué en pointillé). Cependant étant donné la précision des mesures nous estimons probable que la position du γ telle qu'elle est indiquée sur la figure est correcte.

(*) Séance du 30 janvier 1956.
(1) S. Gorodetzky, T. Muller et M. Port, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1704.
(2) S. Gorodetzky, T. Muller et M. Port, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2224.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Excitation coulombienne des isotopes du mercure.* Note (*) de MM. **Roland Barloutaud, Tovy Grjebine** et **Michel Riou**, transmise par M. Frédéric Joliot.

L'excitation coulombienne par protons des isotopes du mercure permet de déterminer les probabilités réduites d'excitation des premiers niveaux de ^{198}Hg, ^{200}Hg, ^{202}Hg et des deux premiers de ^{199}Hg.

L'excitation coulombienne du mercure a déjà été étudiée par Heydenburg et Temmer (1) qui ont observé l'excitation du niveau de 163 keV (plutôt 159 keV) de ^{199}Hg, puis dernièrement par Davis, Divatin, Moffat et Lind (2) qui ont observé l'excitation des niveaux de 159 et 209 keV de ^{199}Hg, de 375 keV de ^{200}Hg et d'un niveau de 424 keV non identifié.

Les schémas des niveaux des différents isotopes de Hg (*fig.* 1) laissant prévoir la possibilité d'exciter d'autres niveaux, nous avons bombardé par des protons jusqu'à une énergie de 4,5 MeV, une cible de mercure naturel et quatre cibles composées de mélanges isotopiques respectivement enrichis en ^{198}Hg (54,3 %), ^{200}Hg (64,6 %), ^{202}Hg (87,8 %) et ^{204}Hg (49,6 %).

La cible de mercure naturel est solidifiée en la refroidissant par de l'azote liquide (*fig.* 2) ce qui permet d'avoir une cible épaisse et verticale parfaitement pure. Les cibles d'isotopes enrichis de 5 à 8 mg chacune sont obtenues en amalgamant superficiellement le mercure sur une feuille de plomb spectroscopiquement pur.

Les rayonnements γ excités sont observés par un spectromètre à scintillations : cristal de INa (Tl) de diamètre et épaisseur 3,82 cm placé à environ 9 cm de la cible et protégé par des écrans de cadmium pour absorber les

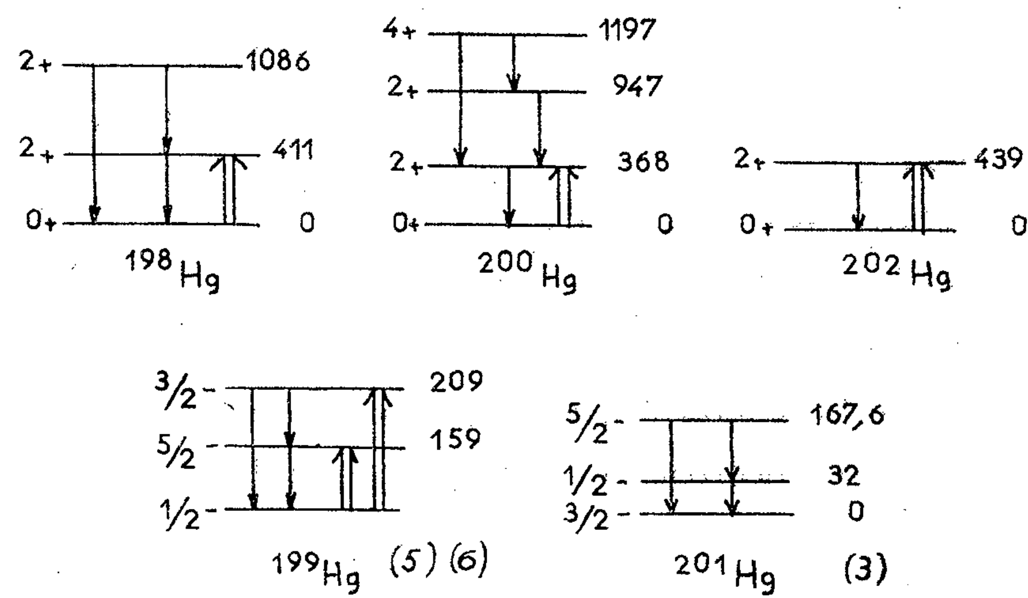


Fig. 1.

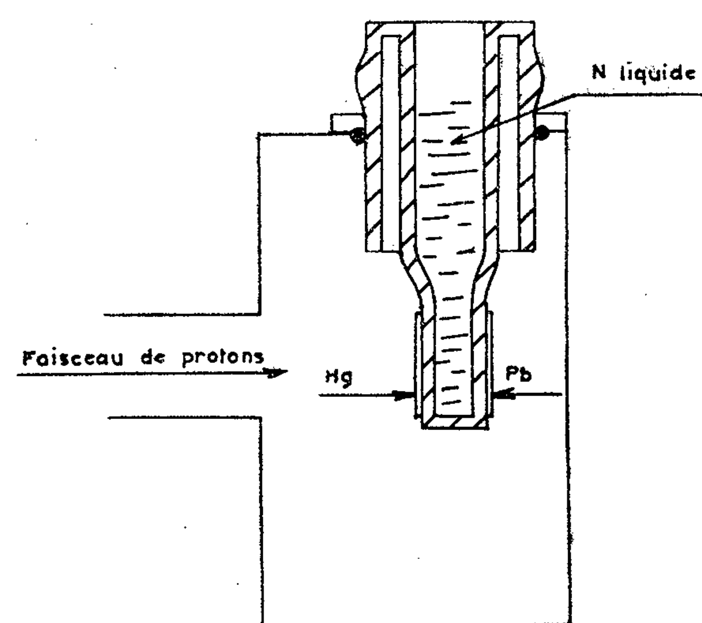


Fig. 2.

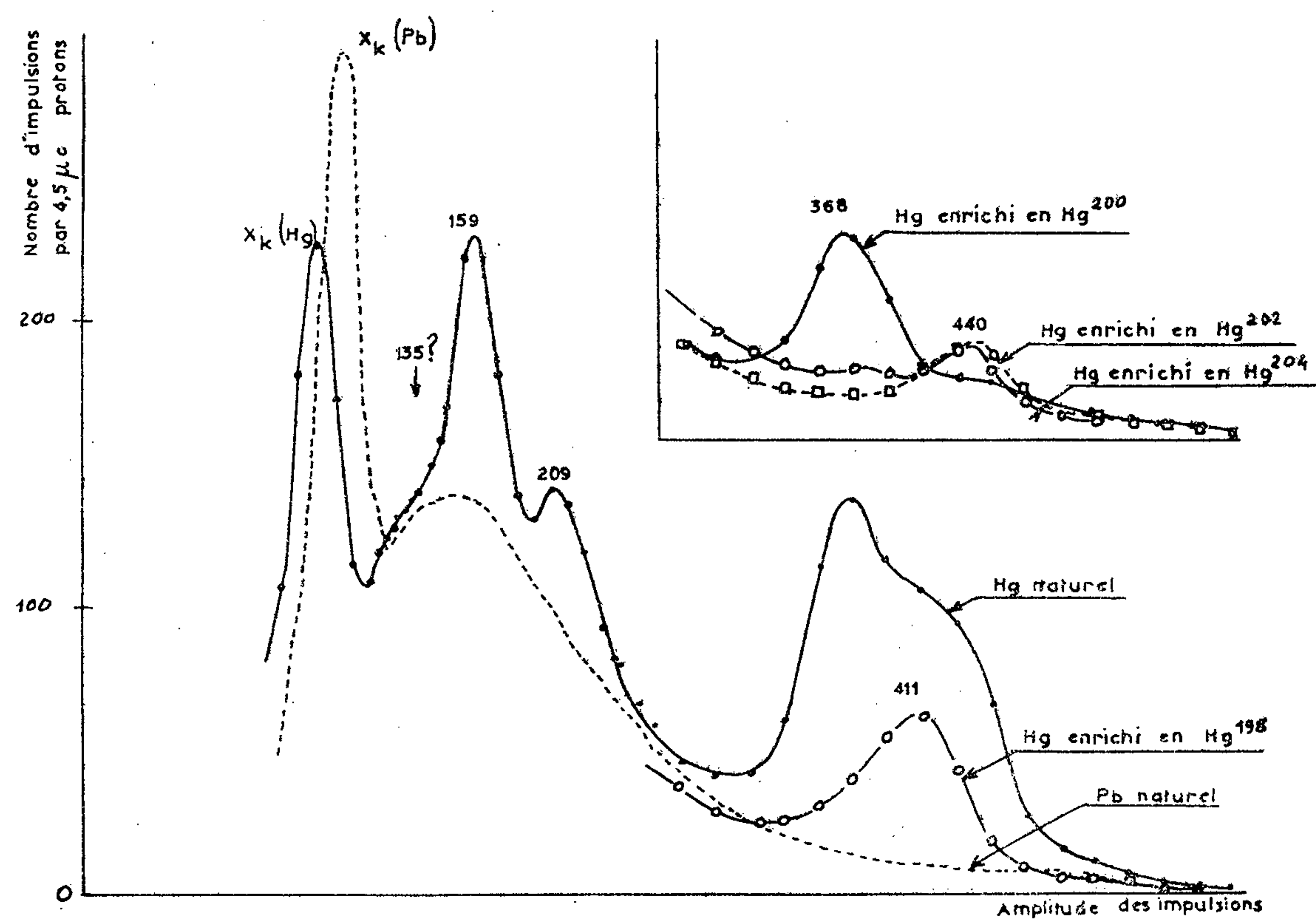


Fig. 3.

rayonnements X gênants. La figure 3 représente le spectre γ obtenu avec des protons de 3,5 MeV pour les différentes cibles. Le spectre obtenu avec une cible de plomb permet de déterminer le fond dû au rayonnement de freinage. On en déduit l'excitation des niveaux qui figurent dans le tableau. Les raies γ de 159 et 209 keV ont été attribuées au deux premiers niveaux de ^{199}Hg. L'absence complète de raies γ de 135 et 167 keV qui seraient dus à l'excitation de ^{201}Hg ne peut être affirmée à cause de la présence de la raie γ de 159 keV. Leurs intensités seraient néanmoins beaucoup plus faibles que celle de cette dernière. Ceci est compatible avec le caractère M_1 presque pur de ces transitions (3). Les courbes de rendement des raies γ en fonction de l'énergie des protons sont compatibles avec une excitation quadrupolaire électrique.

Isotope.	Énergie du niveau (keV).	Excitation.	E (MeV).	Nombre de γ émis par proton pour l'énergie $E_p.10^9$.	Coefficient de conversion interne total.	$\frac{B(E_2)}{e^2_{exp.}}$ (*) 10^{-48} cm^4.	$\tau_\gamma(E_2)$ (s).	$\tau_{\gamma\,tot.}$ (s).
$^{198}_{80}$Hg...	411	$0+ \to 2+$	4	10,2	0,04	1,13	$3,1.10^{-11}$	$3,3 \pm 0,3.10^{-11}$ (7) $3,2 \pm 0,7.10^{-11}$ (8) $1,5 \pm 2,4.10^{-11}$ (9)
$^{199}_{80}$Hg...	159	$\frac{1}{2}- \to \frac{5}{2}-$	3	3	0,65 (6)	0,32	$7,7.10^{-9}$	$5,6 \pm 0,5.10^{-9}$ (9)
	209	$\frac{1}{2}- \to \frac{3}{2}-$	3	0,98	0,70 (6)	0,12	$3,5.10^{-9}$	$5,3 \pm 1,2.10^{-10}$ (10) $5,8.10^{-10}$ (11) d'où $\frac{E_2}{M_1} = 0,18$
$^{200}_{80}$Hg...	368	$0+ \to 2+$	4	21,2	0,06	0,85	$6,8.10^{-11}$	–
$^{202}_{80}$Hg...	439	$0+ \to 2+$	4	13,4	0,03	0,59	$4,3.10^{-11}$	$3,5 \pm 0,7.10^{-11}$ (12)

(*) Ces valeurs sont à environ 30 % près.

Aux énergies de protons utilisées, nous n'avons pas observé l'excitation au premier niveau de ^{204}Hg, les raies γ observées avec la cible enrichie en cet isotope (*fig.* 3) étant vraisemblablement dues aux proportions importantes de ^{200}Hg (10,5 %) et ^{202}Hg (22,8 %) qui sont encore présentes. Une comparaison avec l'intensité du rayonnement γ de 803 keV (à 4,5 MeV) dû à l'excitation du premier niveau de ^{206}Pb (4) permet d'indiquer que la probabilité réduite d'excitation du premier niveau de ^{204}Hg est inférieure à $B(E_2)/e^2 = 0,2.10^{-48}$ cm^4 si son énergie est comprise entre 500 et 800 keV.

Nous avons calculé les sections efficaces pour l'excitation des différents niveaux en comparant l'intensité des différents pics photoélectriques obtenus avec la cible de mercure naturel soit à l'intensité du pic produit par la raie γ de 411 keV émise par une source de ^{198}Au étalonnée en valeur absolue par numération β dans un compteur 4π, soit à l'intensité de la raie γ de 137 keV émise après excitation coulombienne de ^{181}Ta [dont la valeur $B(E_2)/e^2$ a été prise égale à $0,7.10^{-48}$ cm^4]. Les intensités relatives des raies γ de 411, 368 et

439 keV ainsi déterminées sont compatibles avec celles obtenues avec les cibles enrichies, compte tenu des différents rapports d'abondance.

Les valeurs des sections efficaces permettent de calculer les probabilités réduites d'excitation $B(E_2)/e^2$; les vies moyennes de désexcitation γ, $\mathfrak{T}_\gamma(E2)$, qu'on en déduit sont reportées sur le tableau. On y a fait figurer aussi les valeurs des vies moyennes obtenues par d'autres méthodes, $\mathfrak{T}_{\gamma tot}$.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 906.

(2) *B.A.P.S.*, 30, 1955, p. 739.

(3) K. E. Bergkvist et I. Bergström, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 65.

(4) Stelson et McGowan, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 112.

(5) Bergström et Hill, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 318.

(6) P. M. Sherk et R. D. Hill, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 1097.

(7) F. R. Metzger, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 853.

(8) W. G. Davey et P. B. Moon, *Proc. Phys. Soc.*, 66 A, 1953, p. 956.

(9) R. L. Graham et R. E. Bell, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 380.

(10) F. R. Metzger, *Phys. Rev.*, 94, 1954, 794 A.

(11) Bell et Graham, *Can. J. Phys.*, 30, 1952, p. 35.

(12) F. R. Metzger, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 200.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'interprétation de l'ionisation et de la luminescence produits par l'hydratation de sels organiques de quinine et de quinidine.* Note (*) de Mlle **Draguitza M. Kiritch**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Ce phénomène a été étudié qualitativement et quantitativement avec le sulfate de quinine, par les auteurs : Le Bon (1), Miss Gates (2), MM. de Broglie et Brizard (3), Mlle Chamié (4), M. Curie (5), R. Audubert (6) et M. Prost (7).

Nous avons fait les expériences en préparant quelques sels organiques de quinine (le tartrate) et de son isomère quinidine (le tartrate et l'oxalate). Ils possèdent une efflorescence très lente à la température ordinaire.

Ces cristaux chauffés montrent le phénomène d'ionisation et de la luminescence pendant leur hydratation. La luminescence est accompagnée par des scintillations très nombreuses, et visibles à l'œil nu pour quelques-uns de ces sels, ou par une loupe pour les autres.

Le changement d'ionisation en fonction du temps produit par l'hydratation du sel est représenté par une courbe à même allure que celle que nous avons trouvée pour le sulfate de quinine, dans les mêmes conditions de travail (8), (9). Ici nous avons procédé de la même manière pour tracer une courbe d'ionisation, en utilisant un électromètre à faible capacité électrique (Wulf avec un fil). Deux courbes sont présentées dans la figure 1 (pour le tartrate de quinine —*a*, et pour l'oxalate de quinidine —*b*). On peut en conclure que le phénomène est discontinu.

Quant à la luminescence, on a pu observer par un grossissement approprié (variable selon la grandeur des cristaux), que la luminescence consiste en scintillations très nombreuses qui donnent l'apparence d'une lumière continue à l'œil nu.

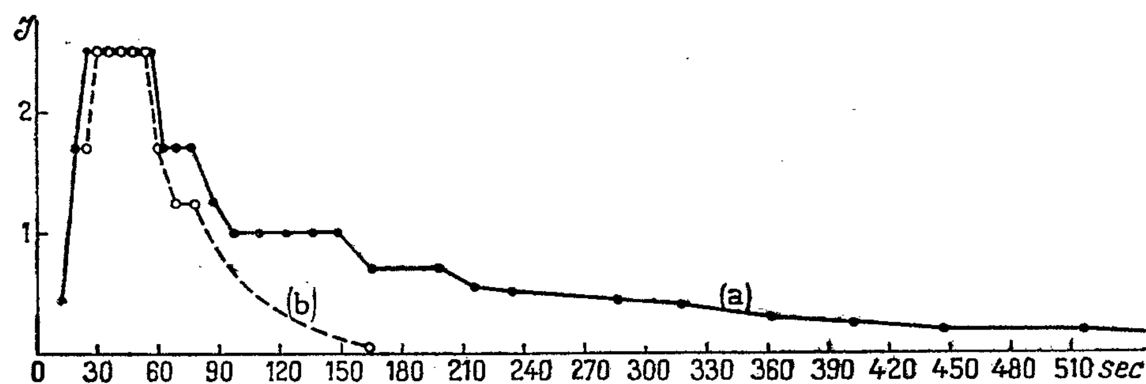


Fig. 1.

Le tartrate de quinidine, par exemple, scintille quand on le chauffe à environ 80°C, puis cesse et recommence de scintiller en se refroidissant. On peut compter les scintillations en un petit groupe de cristaux pendant un temps déterminé, dix secondes par exemple, et tracer la courbe du nombre de scintillations diminuant en fonction du temps. La courbe qui exprime l'ionisation du même sel en fonction du temps a la même allure que celle de scintillations. La figure 2 le montre clairement.

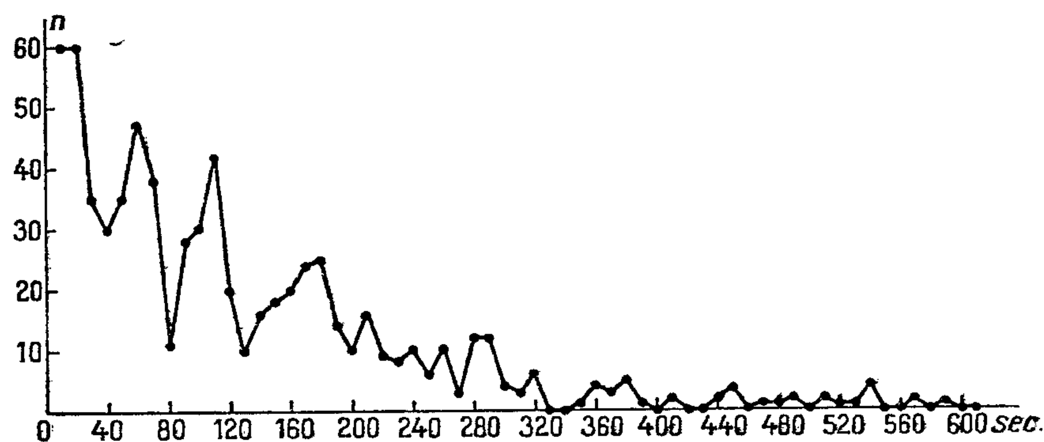


Fig. 2a.

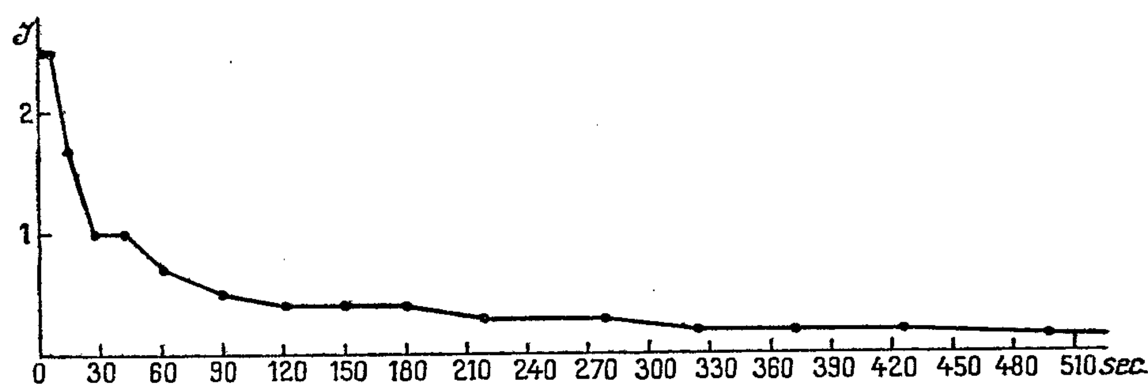


Fig. 2b.

Nous avons mesuré aussi l'augmentation du poids de ces sels pendant leur hydratation. La figure 3 montre l'allure d'une des courbes pour le tartrate

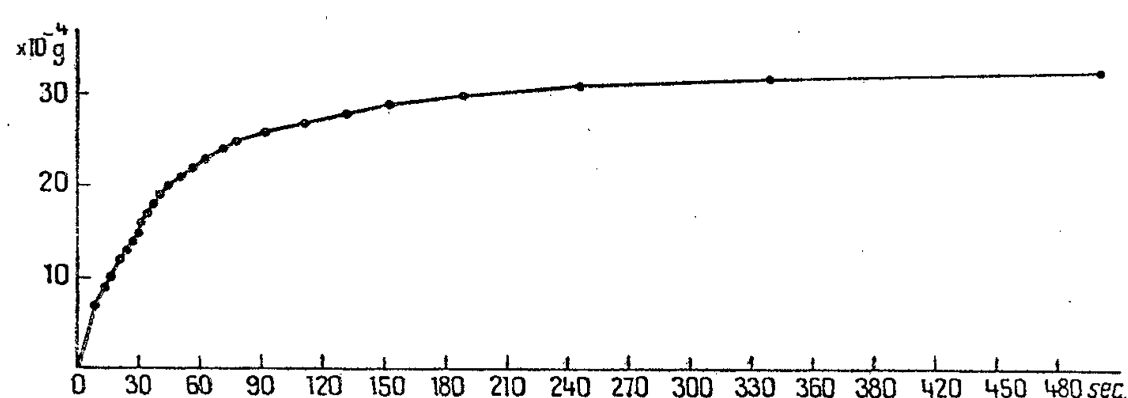


Fig. 3a.

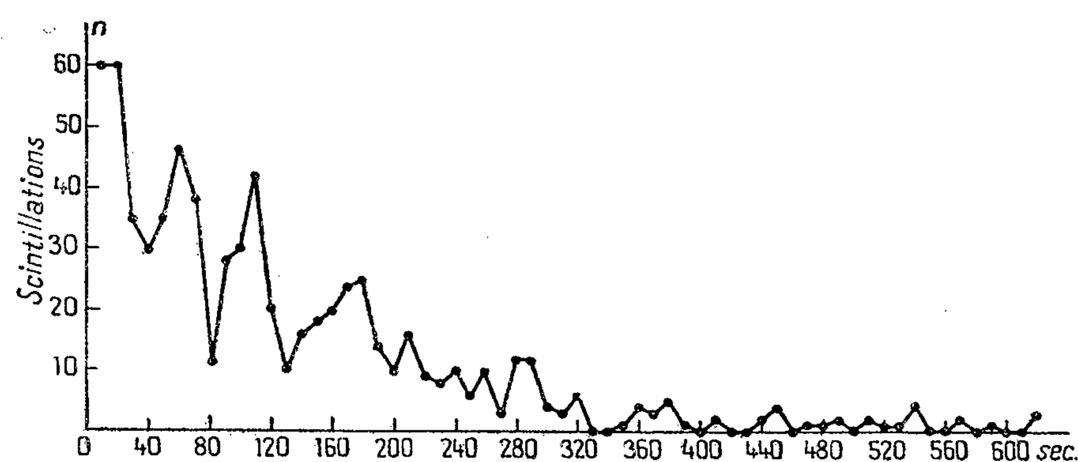


Fig. 3b.

de quinine. Elle est la même pour chacun de ces sels, et aussi pour le sulfate de quinine.

(*) Séance du 20 février 1956.

(¹) *Comptes rendus*, 130, 1900, p. 891.

(²) *Phys. Rev.*, 18, 1904, p. 135; 1906 et 28, 1907, p. 1080.

(³) *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 136 et p. 855; et 20, 1921, p. 199.

(⁴) *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 251 et 177, 1923, p. 181; *J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 204.

(⁵) M. Curie et M. Prost, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1729; et 223; 1946, p. 1125.

(⁶) R. Audubert et M. Prost, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1047.

(⁷) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 134; *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 673; *Thèse*, 1950.

(⁸) D. Nikolitch et D. Kiritch, *S. A. N.* 1951, Belgrade.

(⁹) D. K. Jovanovitch et D. Kiritch, *S. A. N.*, 1951, Belgrade.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode générale de titration électrochimique à l'aide de deux microélectrodes isométalliques et polarisées.* (II) *Indicateur universel de titration.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Walter Walisch**, présentée par M. Paul Pascal.

Un appareil de titration électronique universel à microélectrodes et son automatisme auxiliaire sont décrits. La « méthode aux électrodes polarisées » permet des titrations directes et rapides par la recherche de la déflection *d* la plus grande de l'aiguille indicatrice. La méthode met en évidence les vitesses de réaction; sa sensibilité est d'environ 10^{-6} mole.l^{-1} et permet le dosage de solutions 10^{-3} — 10^{-4} N.

Nous avons mis en évidence pour les différents types de titration des variations des grandeurs E_A, E_C, I et E dans les mêmes conditions expérimentales que celles précisées dans l'exemple de la neutralisation acide-base décrite dans la Note précédente (1). De ces résultats nous donnons dans la figure 1 quelques courbes relatives à des variations types de la différence de potentiel E, pour quelques modes de titration : 1° neutralisation; 2° précipitation; 3° oxydoréduction (cas général); 4° oxydoréduction (D.S.E.P. classique).

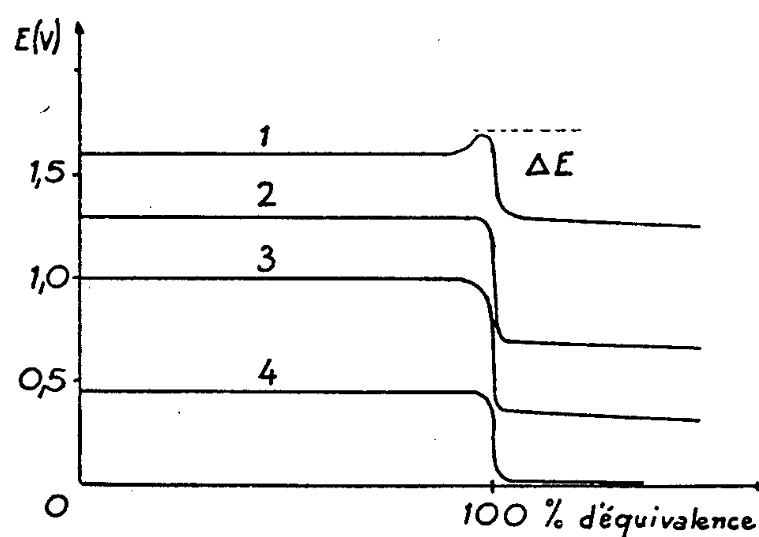


Fig. 1.

On voit que l'allure des courbes reste sensiblement la même en première approximation, mais que les valeurs absolues de E et de ses variations ΔE sont différentes. Au cours des électrotitrations les valeurs absolues de E ne jouent pas un rôle important. Il est donc théoriquement possible de construire un appareil de titration universel basé sur les variations de E.

A. Principe et réalisation d'un appareil de titration électronique. — Un appareil de titration électronique mettant directement en évidence le point d'équivalence et utilisable sur le secteur doit comprendre les éléments suivants :

— une *alimentation* susceptible de fournir les tensions continue et alternative nécessaires;
— un *circuit potentiométrique* qui impose une certaine tension continue stabilisée aux électrodes;
— un *circuit d'amplification* qui alimente un *appareil indicateur robuste* (ampèremètre, œil magique, etc.);
— un *circuit de compensation* pour adapter par réglage l'appareil de titration au domaine d'utilisation propre à une titration précise.

Nous avons étudié plusieurs systèmes d'amplification et d'appareils indicateurs et nous donnons dans la figure 2 le schéma d'un montage simple mais très satisfaisant.

A la sortie du circuit potentiométrique la tension V est de 3 V. L'instrument indicateur, un ampèremètre ici, indique en raison du montage différentiel de l'amplificateur la différence entre les potentiels des deux grilles. Si cette différence est nulle en début de titration, ce qui peut être facilement provoqué à l'aide du potentiomètre P, les déviations de l'appareil indicateur sont proportionnelles aux variations de E. Plusieurs sensibilités sont prévues pour que les déviations finales, qui coïncident avec le point d'équivalence, soient assez importantes pour toutes les titrations.

Automatisme. — L'appareil de titration est également conçu pour commander l'ouverture ou la fermeture d'une burette (*fig.* 2). La fermeture automatique de la burette est possible

en un point quelconque de la courbe de titration $E = f(x)$ (x, agent de titration). Elle permet donc de prévoir l'arrêt du dosage au point d'équivalence.

Électrodes. — Les deux microélectrodes en fil de platine sont montées sur un support en verre et occupent un volume très réduit ($< 1\ cm^3$).

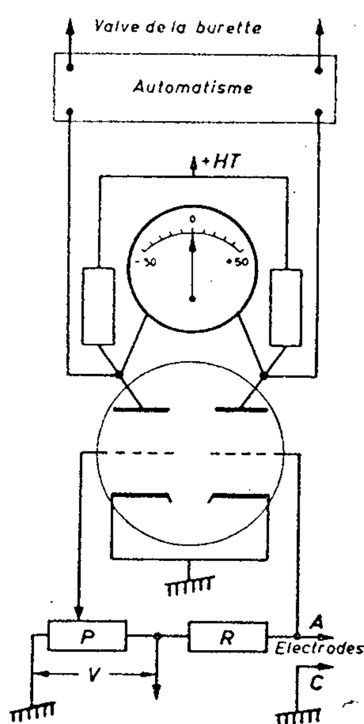


Fig. 2.

B. Utilisation normale de l'appareil. — *Dosages.* — L'aiguille de l'appareil indicateur se déplace devant un cadran gradué en unités arbitraires — 50, 0, + 50 et *l'origine pour une titration peut être fixée arbitrairement sur cette échelle.* La déflection la plus importante a lieu au point d'équivalence. Les techniques classiques de titrations sont très simplifiées.

1° *Établissement de la courbe de titration* $E = f(x)$ (x, agent de titration), — On mesure ici $d = f(x)$ avec d, déviation de l'aiguille. Une variante souvent très intéressante consiste à mesurer au préalable d_0 pour un excès du corps à titrer et d_∞ pour un excès de l'agent de titration. Le point d'équivalence est alors très proche de $(d_0 + d_\infty)/2$.

2° *Méthode différentielle de titration* (2). — A l'aide d'un potentiomètre de réglage on ramène l'aiguille au zéro après chaque introduction Δx. On peut tracer la courbe $\Delta d/\Delta x = f(x)$.

C. Vitesses de réaction. — C'est le grand avantage de la « méthode à électrodes polarisées » de *permettre la réalisation d'appareils à temps de réponse extrêmement court.* Avec Δx_1 par exemple on a une déviation théorique d_1 ; en fait, lorsque la réaction est lente, la déviation sera d'_1 avec $d'_1 > d_1$ et le retour progressif de d'_1 à d_1 est fonction de la vitesse de réaction. On peut ainsi estimer les vitesses d'addition du brome sur différentes doubles liaisons, et mesurer celles de titration de la résorcine, celles de diazotation de certaines amines, etc. (Pour les neutralisations minérales acide-base très rapides on met encore en évidence un temps nécessaire pour la titration à l'approche du point d'équivalence). Cette méthode est actuellement utilisée dans notre laboratoire pour des études cinétiques (3).

D. Sensibilité. — La méthode est sensible à des variations de concentration

de 10^{-6} mole. l^{-1} et permet encore facilement l'analyse des solutions diluées de 10^{-3} N avec une précision de 1 %. Une technique spéciale de correction globale pour les erreurs de dilution, solvant, etc. sera exposée par ailleurs. Elle permet une meilleure utilisation de la méthode aux grandes dilutions (10^{-4} N à 1 %).

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) J.-E. Dubois et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1161.

(2) Mac Innes, Jones, *J. A. C. S.*, 48, 1926, p. 2831.

(3) J. E. Dubois, W. Walisch, *J. de Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 775.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique des sulfoxydes et des sulfones.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Daniel Voigt**, présentée par M. Paul Pascal.

Des mesures de rotation magnétique moléculaire montrent que la contribution de l'oxygène dans les sulfoxydes ($+13.10^{-2'}$) est très différente de ce qu'elle est dans les sulfones ($-15.10^{-2'}$). Ceci implique que la nature de la liaison SO n'est pas la même dans les deux cas et que des liaisons semi-polaires peuvent intervenir dans le cas des sulfones.

Le problème de la structure des liaisons SO dans les sulfoxydes et les sulfones qui a suscité récemment de nombreuses recherches, est cependant encore loin d'avoir conduit à une solution sur laquelle l'accord général se soit fait (1). Aussi nous a-t-il paru intéressant de lui appliquer la méthode magnéto-optique qui nous a déjà permis à diverses reprises de distinguer entre l'atome d'oxygène lié par covalence normale (simple ou double) et celui qui est (2) ou qui peut être (3) fixé dans une molécule par une liaison semi-polaire. Alors que le premier apporte à la rotation magnétique moléculaire une contribution positive, celle du second est négative et dans la série des composés minéraux du soufre en particulier, ce module négatif a une valeur élevée.

Les substances que nous avons étudiées du point de vue de l'effet Faraday sont les quatre premiers termes de la série des sulfoxydes et de celle des sulfones aliphatiques ainsi que les sulfures correspondants.

Préparations. — *Sulfures.* — Le sulfure de méthyle est un produit commercial redistillé; les trois autres sulfures ont été obtenus par action d'iodure ou de bromure d'alcoyle sur le sulfure de potassium ou de sodium en milieu alcoolique (4), (5).

Sulfoxydes. — Ils ont tous été préparés par oxydation lente à froid en milieu acétonique des sulfures par la quantité strictement nécessaire d'eau oxygénée à 30 % (5); après destruction de l'excès de H_2O_2 et élimination des solvants, les sulfoxydes ont été rectifiés sous vide. Ce procédé de purification nous a

donné de meilleurs résultats que la cristallisation en raison du caractère excessivement hygroscopique de ces composés.

	$OS(CH_3)_2$.	$OS(C_2H_5)_2$.	$OS(C_3H_7)_2$.	$OS(C_4H_9)_2$.
F.........	18°–18°,5	20°,3	24°	32°,5–33°
É.........	79°/15 mm	87°/14 mm	115°/16 mm	144°,5/28 mm

Sulfones. — Les dérivés méthylique et propylique ont été obtenus par oxydation à 0° des sulfoxydes correspondants par MnO_4K en milieu $CHCl_3$ [6]; les dérivés éthylique et butylique ont été préparés avec un meilleur rendement par oxydation des sulfures par un excès de H_2O_2 à 30 % dans l'acide acétique [7]. La purification a été effectuée par cristallisation dans $CHCl_3$. Les points de fusion sont, dans l'ordre des poids moléculaires croissants : 109, 72, 30 et 44°.

Mesures. — Elles ont été effectuées sous une chute de potentiel magnétique de 50.10^3 gauss×cm pour la longueur d'onde $\lambda=0,578\ \mu$; toutes les substances ont été examinées à l'état liquide dans une cuve thermostatique sauf la méthylsulfone avec laquelle ont été préparées plusieurs solutions dans l'eau ou dans l'acétone. Dans le tableau ci-dessous sont groupés les constantes de Verdet, les rotations spécifiques et moléculaires, ρ, $|\rho|$ et $|\rho|_M$, les indices de réfraction n et les rotativités $|\Omega|_M$; les grandeurs magnéto-optiques sont rapportées à l'eau ($\rho = 0,01543$ mn à 11°,5 pour $\lambda = 0,546\ \mu$) [8]. Il a été vérifié dans chaque cas que la dispersion est normale.

	t (°C).	D_4^t.	ρ_{min}.	$\|\rho\|_{min}$.	$\|\rho\|_M.10^2.min$.	$n_{0,578\mu}$.	$\|\Omega\|_M.10^2.min$.
$S(Me)_2$.....	20,0	0,8482	0,01851	0,02173	$135,_0$ (*)	1,4366	$105,_8$
$S(Et)_2$......	18,3	0,8386	0,01797	0,02143	$193,_2$ (*)	1,4437	$150,_5$
$S(Pr)_2$......	17,5	0,8415	0,01716	0,02039	$241,_0$ (*)	1,4510	$186,_8$
$S(Bu)_2$......	19,8	0,8392	0,01672	0,01993	$291,_5$	1,4533	$225,_5$
$OS(Me)_2$....	19,0	1,1017	0,02140	0,01943	$155,_8$	1,4796	$115,_2$
$OS(Et)_2$.....	22,1	1,0092	0,01918	0,01901	$201,_9$	1,4715	$153,_4$
$OS(Pr)_2$.....	25,4	0,9575	0,01810	0,01890	$253,_7$	1,4669	$194,_3$
$OS(Bu)_2$....	35,2	0,9256	0,01733	0,01873	$303,_9$	1,4618	$233,_7$
$O_2S(Me)_2$...	–	1,287 (**)	–	–	112 (**)	1,456 (**)	$86,_5$ (**)
$O_2S(Et)_2$....	73,2	1,0816	0,01414	0,01307	$159,_8$	–	–
$O_2S(Pr)_2$....	34,0	1,0395	0,01454	0,01398	$210,_1$	1,4469	$163,_3$
$O_2S(Bu)_2$...	46,8	0,9885	0,01449	0,01466	$261,_3$	1,4459	$203,_2$

(*) De Mallemann a indiqué pour les trois premiers sulfures ; 135,8, 190,8 et 243,7 [9].
(**) Valeurs déduites de mesures sur des solutions.

Interprétation. — En comparant les modules moléculaires des sulfures et des sulfoxydes homologues, on constate que la rotation des sulfoxydes est *supérieure* à celle des sulfures en moyenne de $+13.10^{-2}$ min; en comparant de même les modules des sulfoxydes et des sulfones on trouve au contraire que la rotation des sulfones est *inférieure* à celle des sulfoxydes, en moyenne de -42.10^{-2} min. C'est dire que la fixation d'un atome d'oxygène sur un sulfure

ou sur un sulfoxyde se traduit de manières bien différentes et doit correspondre à des modifications électroniques qui ne sont pas du tout les mêmes.

Dans le premier cas, le chiffre de $+13$ représente la contribution de l'oxygène des sulfoxydes; dans le cas des sulfones par contre, il est bien évident que, les deux oxygènes étant équivalents, on ne peut pas considérer que celui qui existait déjà dans le sulfoxyde se retrouve inchangé dans la sulfone et que le chiffre de -42 représente la contribution propre du second. Il est plus indiqué d'évaluer en bloc la contribution des deux oxygènes des sulfones par référence aux sulfures. Ce procédé conduit pour la rotation des deux O à la valeur moyenne de : -30.10^{-2} min, soit pour chaque oxygène des sulfones à la valeur : $-15,10^{-2}$ min. Sous cette forme il apparaît clairement que, contrairement à l'opinion exprimée par divers auteurs, la liaison S.O doit être nettement différente dans les sulfoxydes et dans les sulfones.

En ce qui concerne les sulfones en particulier, l'ensemble de nos résultats antérieurs nous conduit à penser que la contribution *négative* de leurs oxygènes doit traduire l'intervention de liaisons semi-polaires.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) *Voir* par exemple pour des discussions d'ensemble : G. M. PHILLIPS, J. S. HUNTER et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 146; L. PAULING, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1952, p. 361; A. F. WELLS, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 55; A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY et J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514 et pour des résultats récents : C. PRICE et R. GILLIS, *J. Amer. Chim. Soc.*, **75**, 1953, p. 4750; A. LUMBROSO et R. PASSERINI, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1127.

(2) F. GALLAIS et R. WOLF, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 494.

(3) *Cf.* en particulier D. VOIGT, *Ann. Chim.*, [12], **4**, 1949, p. 393 et F. GALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D 157.

(4) A. CAHOURS et A. W. HOFMANN, *Ann.*, **102**, 1857, p. 291.

(5) D. S. TARBELL et C. WEAVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 2940.

(6) D. BARNARD, J. M. FABIAN et H. P. KOCH, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2442.

(7) M. KLENK, C. M. SUTTER et S. ARCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 3848.

(8) R. DE MALLEMANN, P. GABIANO et F. GUILLAUME, *J. Phys. Rad.*, **5**, 1944, p. 41.

(9) R. DE MALLEMANN, *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire magnétique*, Paris, Hermann et Cie, 1951.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction électronique de l'action de certains ions sur le bromure d'argent.* Note (*) de MM. **JEAN-JACQUES TRILLAT**, **NOBUZO TERAO** et Mme **LÉA TERTIAN**, présentée par M. Armand de Gramont.

En bombardant par des ions positifs O et N des films minces de bromure d'argent polycristallin ou unicristallin, on observe une réduction très rapide en argent métallique; de plus, si le bromure d'argent est unicristallin, il est transformé en polycristaux peu ou pas orientés.

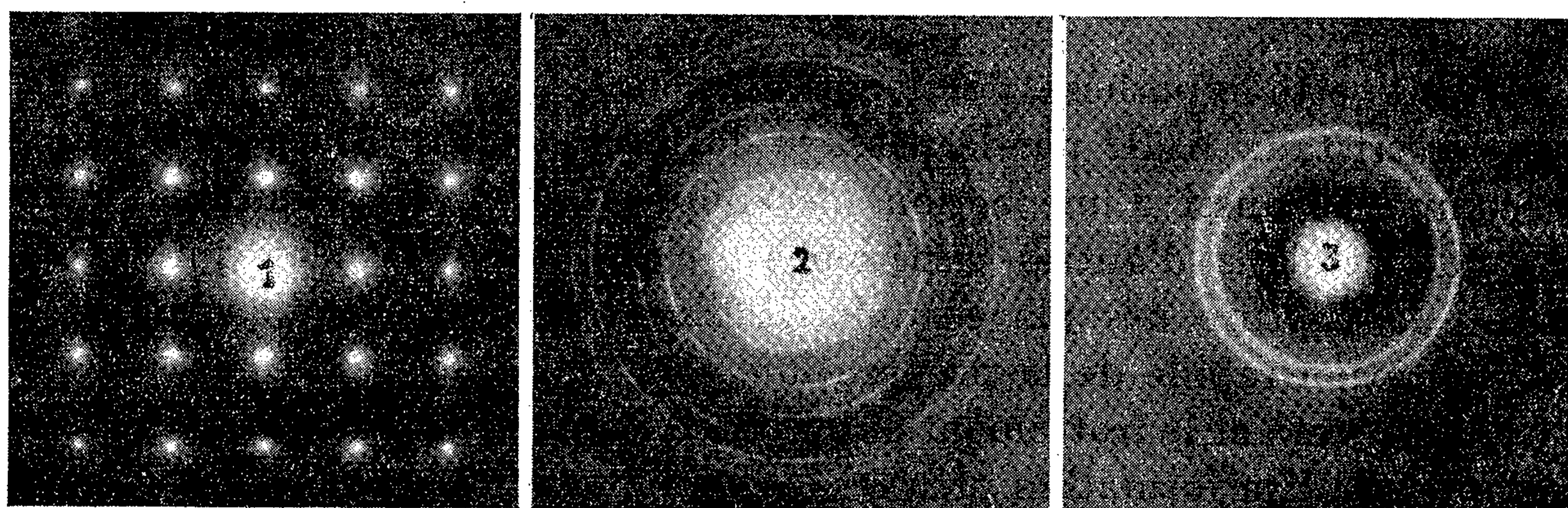
L'action photochimique d'un faisceau d'électrons sur le bromure d'ar-

gent a été étudiée par diffraction électronique par J. J. Trillat et ses collaborateurs, ainsi ultérieurement que par d'autres auteurs ([1]). Le présent travail a pour but de rechercher l'action sur des films minces de bromure d'argent de faisceaux d'ions positifs accélérés par des différences de potentiel de quelques milliers de volts, et de comparer les résultats avec ceux fournis par la seule action de faisceaux d'électrons.

Les films AgBr polycristallins ou unicristallins sont préparés suivant la technique que nous avons décrite antérieurement ([1]); leur épaisseur est comprise entre 100 et 400 Å. Les films AgBr sont soumis dans le corps même du diffractographe à l'action d'un faisceau d'ions produit par un canon spécial alimenté par de l'air ([2]). En inclinant la préparation d'un angle de 30 à 45° sur l'horizontale, on peut en même temps contrôler la cinétique de la réaction au moyen de la diffraction électronique et enregistrer les diagrammes successifs en fonction du temps. Les tensions d'accélération des ions utilisés dans nos expériences étaient de 4 à 5 kV avec un débit de 0,1 mA.

En utilisant du bromure d'argent *polycristallin* (anneaux de Debye-Scherrer), on observe dans ces conditions la formation presqu'immédiate d'argent métallique également polycristallin; la transformation AgBr→Ag est totale après quelques minutes de bombardement ionique.

Avec le bromure d'argent *unicristallin* (*fig.* 1), on observe également l'apparition presqu'immédiate d'argent; celui-ci apparaît en général sous forme polycristalline, donc sans relation d'orientation avec le film ini-



tial d'AgBr; la transformation est également totale au bout de quelques minutes. Mais, de plus, la structure unicristalline d'AgBr fait place rapidement à une structure fibreuse indiquant une désorientation très nette de l'halogénure (*fig.* 2). Un tel phénomène se produit aussi sous l'action du bombardement ionique avec de nombreuses préparations unicristallines non sensibles chimiquement aux ions utilisés (Au, Pt). Les figures 1, 2, 3 montrent la transformation AgBr unicristallin (2)→AgBr désorienté + Ag polycristallin (2)→Ag polycristallin (3).

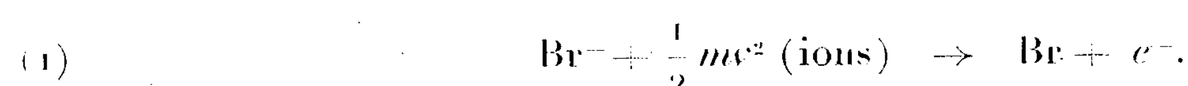
Des expériences de contrôle ont prouvé que cette action désorientante

est bien due aux ions; l'effet thermique ne semble jouer aucun rôle dans nos conditions expérimentales, ni pour l'apparition d'argent, ni pour la désorientation du bromure, comme le prouvent des essais effectués simplement en chauffant les préparations dans le diffractographe jusqu'à des températures de l'ordre de 360° durant une heure.

Des résultats analogues sont observés avec l'émulsion photographique elle-même, en opérant cette fois par réflexion à l'aide d'une technique déjà décrite par l'un de nous ([2]). La transformation AgBr→Ag est alors immédiate et l'on ne peut saisir la phase intermédiaire AgBr + Ag, comme nous l'avions constaté autrefois sous l'action des seuls électrons (J.-J. Trillat et R. Mérigoux) ([1]).

Les particules utilisées dans ces expériences provenant de l'ionisation de l'air sont constituées d'ions positifs O et N. *A priori*, il est étonnant que des ions oxydants ou inertes chimiquement vis-à-vis des halosels d'argent soient susceptibles de provoquer une réduction aussi intense et aussi totale de ces derniers.

La réduction en Ag métallique peut s'expliquer par les deux schémas suivants :



$$(1)\qquad Br^- + \frac{1}{2}mv^2\,(\text{ions}) \rightarrow Br + e^-.$$

Le brome est libéré et c'est le vide de l'appareil qui joue le rôle d'accepteur



$$(2)\qquad Ag^+ + e^- \rightarrow Ag.$$

Suivant cette hypothèse, l'action serait donc due à l'ionisation provoquée dans les cristaux AgBr par le passage des ions positifs. Mais cette action s'accompagne aussi d'une action mécanique, que nous avons pu mettre en évidence dans d'autres expériences; c'est cette dernière qui provoquerait la rupture des plages unicristallines du bromure d'argent et la désorientation rapide de la préparation.

Cette rupture et le frottement entre les cristaux en voie de désorientation expliqueraient la formation plus rapide de l'argent non orienté dans le cas des films AgBr unicristallins. Toutefois, la désorientation de AgBr ne semble pas être une condition nécessaire pour l'apparition d'argent, puisque dans certains cas, les anneaux Ag apparaissent sans que le bromure soit sensiblement désorienté.

Il serait intéressant d'examiner l'action d'autres ions; c'est ce que nous nous proposons prochainement de faire en appliquant la méthode au cas des protons, des deutons et des particules α.

(*) Séance du 27 février 1956.

([1]) J.-J. TRILLAT et H. MOTZ, *J. Phys. Rad.*, 89, février 1936; J.-J. TRILLAT et R. MÉRIGOUX, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 497; J.-J. TRILLAT, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1188 et

236, 1953, p. 60; *Sc. Ind. Phot.*, n° 4, 1952, p. 129; *Ibid.*, n° 2, 1953, p. 41; *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 471; D. W. PASHLEY, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 163; *Ibid.*, 5, 1952, p. 850.

(2) J.-J. TRILLAT, *Colloque de Microscopie électronique*, Toulouse, avril 1955 (sous presse); *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1557.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anomalie de réactivité chimique, dans certains alliages, au point de Curie du métal magnétogène pur.* Note (*) de MM. **HUBERT FORESTIER** et **GEORGES NURY**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Au cours de la nitruration de certains alliages nickel-cobalt ferromagnétiques (1), nous avions remarqué une anomalie de réactivité de ces alliages au voisinage de 360°, point de Curie du nickel pur. Les alliages précités formaient une solution solide totale et ne contenaient pas de nickel pur décelable par une méthode physicochimique; nous reproduisons ci-dessous une des courbes, microdureté superficielle-température de nitruration, obtenue sur un alliage à 12 % de cobalt (*fig.* 1) : outre deux maxima à 540° (point de Curie de l'alliage) et à 460° (température optimum de formation des nitrures de Co et Ni), cette courbe passe par un maximum net à 360°; ce résultat inattendu, que nous avons remarqué sur les quatre alliages Ni-Co étudiés, nous a décidés à reprendre cette question et à examiner d'autres alliages formés d'un ou plusieurs ferromagnétiques, et dont le point de Curie différait notablement de celui du métal ferromagnétique pur.

A cet effet, nous avons effectué les études suivantes :

Cémentation d'un alliage fer-nickel (29 % Ni) au voisinage du point de Curie du nickel pur (360°).

Nitruration d'un alliage nickel-cuivre 50-50 au voisinage du point de Curie du nickel pur.

Nitruration et cémentation d'un alliage fer-chrome (25 % Cr, $\theta_c = 590°$) au voisinage du point de Curie du fer pur (760°).

Les échantillons (cubes de 15 mm de côté, polis spéculairement sur une face) ont été soumis à l'agent gazeux nitrurant ou cémentant pendant 8 h, après un recuit préalable à haute température dans l'argon.

Les variations de vitesse de réaction ont été suivies par des mesures de microdureté à l'aide d'un microduromètre Reichert à pénétrateur de diamant. Les résultats obtenus sont représentés respectivement sur les courbes des figures 2, 3 et 4.

La figure 2, relative à la cémentation d'un alliage fer-nickel (29 % Ni) présente une forte anomalie à 360° se traduisant par un maximum aigu de dureté. La figure 3 représente les variations de microdureté d'un alliage Ni-Cu 50-50. Nous remarquons une anomalie positive nette à 360°.

La figure 4 (cémentation d'un alliage fer-chrome à 25 % de Cr) présente un maximum aigu de dureté à 760°.

Ce phénomène reste du même ordre de grandeur que celui qui correspond au point de Curie ferromagnétique (2).

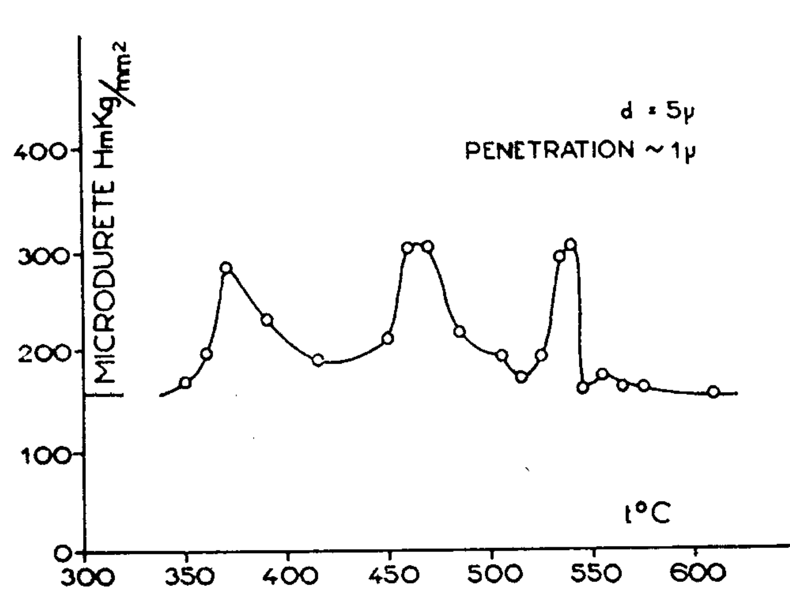


Fig. 1.

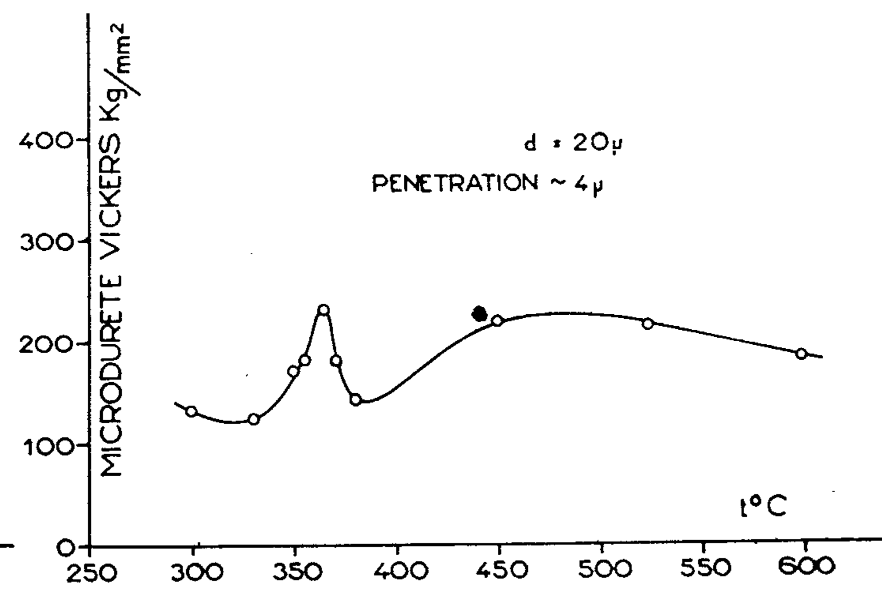


Fig. 2.

Notons que les analyses thermomagnétiques et dilatométriques de tous ces alliages montrent qu'aucune transformation n'est décelable aux températures de 360 et 760°. Les alliages considérés ne contiennent pas de fer ou de nickel pur à l'état libre, comme nous avons pu nous en assurer par des mesures de susceptibilité magnétique.

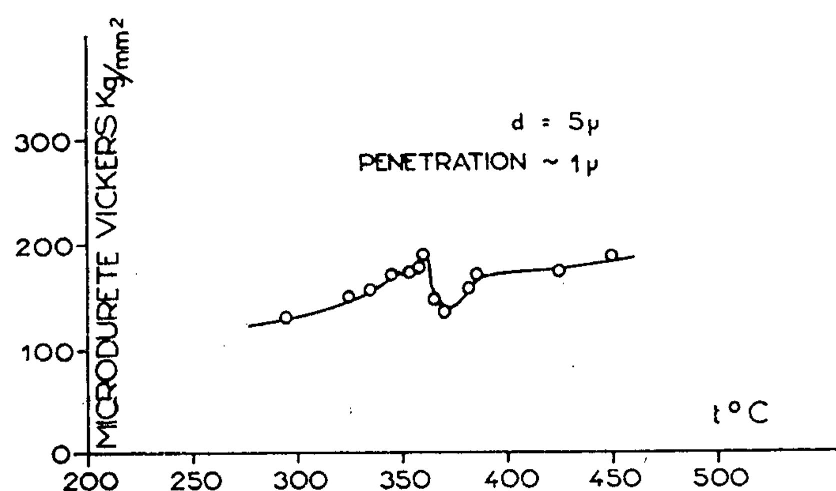


Fig. 3.

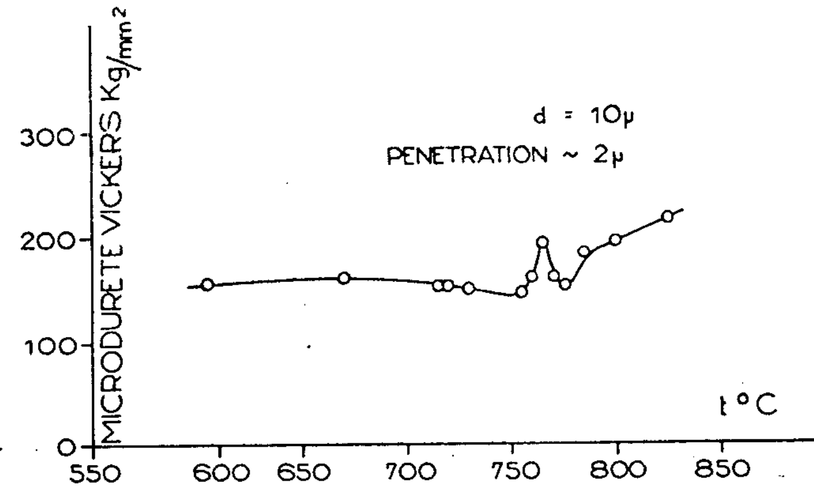


Fig. 4.

En résumé, une solution solide formée d'au moins un métal ferromagnétique subit une anomalie de réactivité chimique au point de Curie du métal pur, sans qu'aucune transformation ne soit décelable par les méthodes physiques ou physicochimiques.

Nous poursuivons actuellement sur d'autres types d'alliages l'étude de ce phénomène assez remarquable qui semblerait indiquer une constance de la température de Curie à l'échelle atomique dans les manifestations d'échanges électroniques qui accompagnent les réactions chimiques, et ceci indépendamment du point de Curie ferromagnétique de l'alliage.

(*) Séance du 27 février 1956.

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 654.

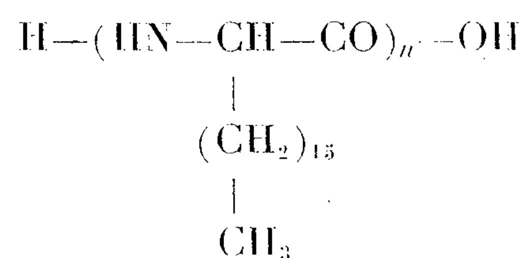
(²) G. Nury, *Thèse*, Strasbourg, 1954.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'acide poly*-dl-*amino*-2 *stéarique*. Note (*) de MM. **Jacques Parrod** et **Gérard Spach**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'acide poly-*dl*-amino-2 stéarique a été préparé à partir de l'acide aminé correspondant par la méthode de Leuchs. L'étude de la viscosité de ses solutions benzéniques, confirmée par celle de la diffusion de la lumière, suggère que le polypeptide forme des agrégats dont la grosseur croît avec sa concentration.

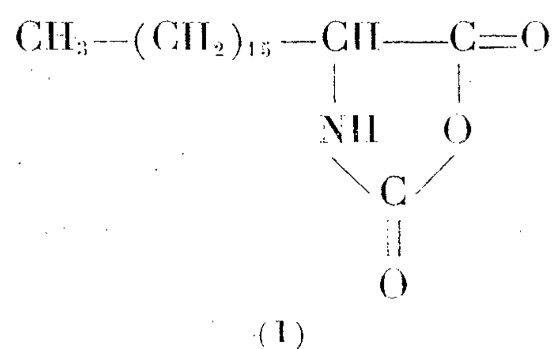
Les nombreux polypeptides synthétiques décrits jusqu'ici dérivent en général d'acides α-aminés naturels ou de leurs racémiques. Cependant, il est probable que des recherches portant sur un domaine plus général amèneraient des comparaisons fructueuses.

C'est pourquoi nous avons préparé un polypeptide portant de longues chaînes latérales hydrocarbonées, l'acide poly-*dl*-amino-2 stéarique :



La méthode employée est, en principe, celle de Leuchs.

L'hexadécyl-4-oxazolidine-dione-2.5 ($C_{19}H_{35}NO_3$) (I) est



obtenu en faisant barboter un lent courant d'oxychlorure de carbone (¹) dans une suspension contenant 2,5 g d'acide *dl*-amino-2 stéarique pour 100 g de dioxane et maintenue à 50°. Lorsque l'amino-acide a disparu on évapore à sec la solution devenue limpide, reprend par 15 cm³ de benzène; l'addition d'éther de pétrole provoque alors la séparation de paillettes incolores F 79-80°, solubles dans le benzène, le dioxane, l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole.

Le polypeptide correspondant se forme lentement au sein d'une solution humide benzénique à 5 % de ce composé, à laquelle on a ajouté une petite quantité de carbonate de potassium servant d'initiateur ([2]). Tandis que l'on observe un dégagement d'anhydride carbonique, la solution devient très visqueuse. Après 48 h, la réaction étant terminée, on précipite le polypeptide par l'alcool méthylique, puis on procède au fractionnement, toujours à l'aide du benzène et de l'alcool méthylique.

Les cinq fractions isolées présentent des propriétés analogues. Ce sont des poudres blanches peu solubles à froid, solubles à chaud dans l'acide dichloracétique, insolubles dans la diméthylformamide, solubles à froid dans le benzène.

La viscosité des solutions benzéniques d'acide poly-*dl*-amino-2 stéarique, ainsi que l'étude de la diffusion de la lumière par celles-ci, suggèrent que le polypeptide s'y trouve à l'état d'agrégats dont la grosseur croît en même temps que la concentration.

En effet, la viscosité réduite, à 20°, croît en fonction de la concentration plus rapidement que ne le voudrait une loi linéaire. A 60° l'influence de la température se manifeste à des concentrations supérieures à 0,15 % en provoquant une diminution de la viscosité réduite sans que l'on obtienne toutefois une loi linéaire.

Pour une concentration de 0,3 % à la température de 20°, l'intensité de la lumière diffusée varie dans le rapport 3/2 lorsque l'angle entre le faisceau incident et rayon diffusé passe de 45 à 135°; ce phénomène indique la présence de particules dont les dimensions sont de l'ordre de la longueur d'onde utilisée : 5 460 Å.

Cette dissymétrie disparaît pour des concentrations plus faibles 0,03 %, ce qui implique une diminution de la taille des agrégats au-dessous de 250 Å.

Enfin, le rapport de l'intensité de la lumière diffusée perpendiculairement au rayon incident à la concentration varie beaucoup avec celle-ci, ce qui semble inexplicable par de simples interactions entre particules de grosseur constante.

En outre l'addition de 1 à 2 % d'acide formique diminue fortement l'intensité diffusée, ce qui suggère que ce dernier rompt des liaisons intermoléculaires. On peut supposer que ce sont des liaisons hydrogène, mais nous n'avons pu confirmer cette hypothèse par l'étude de l'absorption infrarouge des solutions. Il est plus vraisemblable que les interactions entre les dipôles portés par la chaîne jouent un rôle prépondérant.

(*) Séance du 27 février 1956.

([1]) FARTHING, *J. Chem. Soc.*, *GB*, Part IV, 1950, p. 3213.

([2]) COLEMAN, *J. Chem. Soc.*, *GB*, Part IV, 1950, p. 3222.

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement d'électrodes en milieu de sels fondus.* Note de MM. **Roberto Piontelli**, **Gunther Sternheim** et **Maurizio Francini**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les recherches en cours dans notre Laboratoire [1] sur les phénomènes de surtension aux électrodes des métaux qui échangent leurs ions avec des bains de sels fondus, ont eu récemment pour objet aussi le comportement des électrodes : Mg (solide)/$MgCl_2$ (35 %) + KCl (47 %) + NaCl (18 %) (poids) à 550° C; Al (solide)/$AlCl_3$ (70 %) + NaCl (30 %) à 220° C, systèmes sur lesquels les données de la bibliographie sont presque inexistantes. On a donné ailleurs [1] les détails de la technique expérimentale et nous nous bornerons donc ici à résumer les résultats expérimentaux. La figure 1 donne un exemple des « courbes caractéristiques » des « surtensions apparentes d'électrode » (par rapport à une électrode de référence, avec laquelle l'électrode en étude forme une « pile tensiométrique »), en fonction de la densité du courant. Ces surtensions apparentes, déterminées dans des conditions permettant un contrôle rigoureux de la nature des processus d'électrode peuvent résulter :

a. de la chute ohmique de tension dans la couche de bain traversée par le courant polarisant et faisant également partie de la pile tensiométrique;

b. de toute contribution éventuelle de « surtension d'échange », c'est-à-dire concernant les processus d'échange d'ions entre métal et bain.

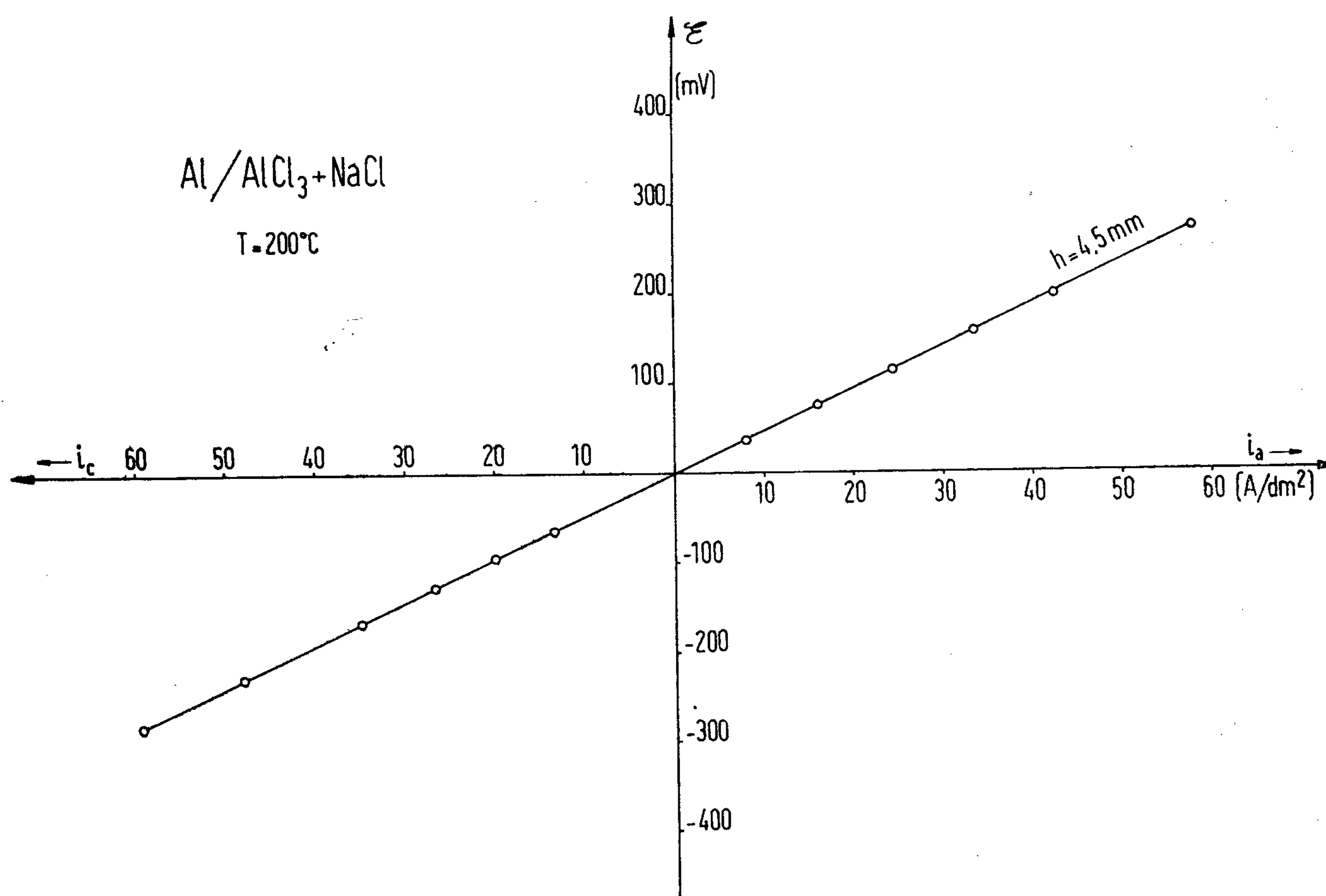
Dans le cas des systèmes indiqués (ainsi que pour les autres que nous avons étudiés précédemment), nous concluons à l'absence de toute contribution appréciable de surtension d'échange, étant donné que les conditions suivantes sont réalisées : bains de pureté très élevée (surtout en ce qui concerne l'absence d'eau), états de surface des métaux solides très soignés; passage de courant dans la cellule d'électrolyse limité à de très courtes impulsions (de forme rectangulaire).

Les résultats concernant l'électrode Al (solide)/Al Cl_3 + Na Cl présentent un intérêt particulier, en vue de la nature des liaisons chimiques attribuées à Al Cl_4.

Des mesures qui viennent d'être achevées ont donné un résultat analogue pour les électrodes : Al (fondu)/bains ayant la cryolite comme constituant principal. Dans ce cas-là d'ailleurs la précision des mesures est moindre et l'on peut seulement affirmer que la limite supérieure de la surtension d'échange (probablement presque nulle) est de l'ordre de quelques millivolts, aussi à des densités de courant de l'ordre de 2 A/cm^2.

Les courbes caractéristiques (*fig.* 1) sont linéaires et symétriques des

deux côtés : anodique et cathodique, et jusqu'à des densités de courant assez élevées. Les ordonnées de ces courbes sont proportionnelles à l'épaisseur effective de la couche de bain faisant partie de la pile tensiométrique et à la conductivité du bain.



Ces conclusions sont d'ailleurs valables seulement lorsque la technique expérimentale (en ce qui concerne la préparation des électrodes et la purification des bains, et notamment l'absence d'eau) est de nature à exclure toute intervention des phénomènes de passivité par recouvrement, dont nos expériences viennent de démontrer l'existence aussi lorsque des métaux solides sont en présence de bains de sels fondus.

Cette passivation peut dériver de la présence ou de la formation de couches de recouvrement.

En ce qui concerne les électrodes de Mg et Al, ces couches passivantes sont constituées par des oxydes, ou oxychlorures, et leur formation est spécialement à considérer lorsque les bains ne sont pas suffisamment purifiés même des dernières traces d'eau. On doit d'ailleurs envisager, aussi pour les électrodes solides, en milieu de sels fondus, l'intervention de phénomènes de passivation par formation anodique de couches solides des chlorures mêmes dès que la concentration de ces sels a dépassé, à la surface d'électrode, les limites de saturation.

Nos expériences semblent démontrer l'existence de phénomènes de

passivité de ce genre pour des électrodes du type : Ni solide/$NiCl_2$ + KCl à 740° C. Aussi dans ces conditions, la surtension d'échange est d'ailleurs négligeable, lorsque l'électrode n'est pas recouverte par une couche solide.

Les couches formées par oxydation spontanée des métaux exposés à l'atmosphère, avant de les soumettre aux essais, peuvent donner des phénomènes de passivité, lorsqu'on ne songe pas à en garantir l'élimination. Les phénomènes de passivité que nous avons rencontrés dans le cours de nos expériences avec des bains de sels fondus sont caractérisés par des conditions d'instabilité et même d'oscillations, assez analogues à celles qu'on rencontre en milieu aqueux. Avec des électrodes en Mg on a constaté que la passivation disparaît lorsqu'on porte à la fusion le métal d'électrode.

(1) R. PIONTELLI, B. RIVOLTA et G. MONTANELLI, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 64; R. PIONTELLI et G. MONTANELLI, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1981; R. PIONTELLI et G. STERNHEIM, *ibid.*, 23, 1955, p. 7358, 1971; R. PIONTELLI, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 778; R. PIONTELLI et G. MONTANELLI, *Alluminio*, 25, 1956 (sous presse); R. PIONTELLI, G. STERNHEIM, R. MANOCHA et M. FRANCINI, *Rend. Ist. Lombardo*, 89, 1956 (sous presse).

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la surtension du cuivre sur le mercure et les amalgames.* Note de M. **GÉRARD IFFENECKER**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'étude de la surtension du cuivre sur goutte de mercure ou d'amalgame de cuivre conduit à des énergies d'activation différentes.

La formule de R. Audubert (1) reliant la densité de courant à la surtension

$$I = K(M^{\nu+})\, e^{-\frac{W - \alpha F \nu V}{RT}} \left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu F \eta}{RT}}\right]$$

rend compte d'une manière satisfaisante de la courbe de surtension dans le cas de nombreux ions. Dans des travaux antérieurs sur la surtension du cuivre les mesures de potentiel cathodique ont été effectuées en employant le plus souvent une plaque de cuivre. Les résultats ainsi obtenus sont parfois altérés par les effets de surface, aussi nous a-t-il paru intéressant d'effectuer des mesures de surtension des ions Cu^{++} sur électrode à goutte en premier lieu sur mercure pur, en second lieu sur amalgame. Les expériences ont été effectuées à partir de solutions de SO_4Cu, $5\,H_2O$ (0,13 N et 1,3 N).

Le potentiel a été mesuré grâce aux montages habituels d'opposition en faisant des mesures à plusieurs températures et en absence d'oxygène.

Le mercure utilisé pour la préparation des amalgames était rigoureusement pur. Nous l'avons purifié par électrolyse et par deux distillations sous vide. L'amalgame de cuivre était préparé sous atmosphère inerte (azote) par électro-

lyse d'une solution de SO_4Cu normale avec cathode de mercure et anode de cuivre électrolytique.

Dans ces expériences nous avons utilisé un amalgame à deux phases titrant 1 % de cuivre donnant lieu dans le capillaire à un écoulement régulier. Cet amalgame possède un potentiel constant identique à celui fourni par un cristal de cuivre unique. A partir de ces courbes, d'une reproductibilité parfaite, on a calculé les coefficients de transfert α, β et les énergies d'activation relative W.

Le tableau I montre que les coefficients de transfert sont dans tous les cas extrêmement faibles contrairement à ce qui a été obtenu sur cuivre métallique.

TABLEAU I.

Cu (amalgame 1 %).	T° K.	α.	$\alpha + \beta$.
0,13 N	274	0,022	0,063
	298	0,022	0,064
	303	0,022	0,066
	313	0,022	0,068
	323	0,022	0,069
1,3 N	274	0,043	0,11
	298	0,044	0,13
	303	0,050	0,15
	318	0,055	0,17

Le tableau II contient les énergies d'activation de décharge de l'ion Cu^{++} sur mercure pur et sur amalgame.

TABLEAU II.

SO_4Cu.	Nature des électrodes.	W calories calculées par rapport à $\frac{H_2}{H^+}$.
0,13 N	Amalgame 1 %	4200
1,3 N	Amalgame 1 %	1000
0,13 N	Hg pur distillé	9200

Le processus de décharge d'un ion est complexe : l'ion doit d'abord se déshydrater et rompre ses liaisons avec la solution, l'énergie mise en jeu étant fonction, dans ce cas, de la concentration; il doit ensuite s'intégrer dans la structure du métal ce qui nécessite une énergie ne dépendant que de la nature et de l'état de surface de l'électrode.

Ces faits vérifient à nouveau les relations fondamentales du mécanisme de la surtension. En outre, ils montrent que l'énergie d'activation relative diminue quand la concentration du sel augmente, ce qui est conforme aux résultats obtenus sur électrode métallique (²).

Enfin on constate que contrairement à ce que l'on pouvait supposer, l'énergie d'activation n'est pas uniquement liée au phénomène d'hydratation de l'ion.

L'influence de la structure de l'électrode joue un rôle essentiel puisqu'on constate que l'énergie d'activation est plus grande sur mercure pur que sur amalgame.

(¹) *J. Phys. Rad.*, 3, 8e série, 1942, p. 81-89.
(²) M. Bonnemay, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1176.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Le diamagnétisme du benzène.* Note de MM. **Adolphe Pacault**, **Bernard Lemanceau** et **Jacques Joussot-Dubien**, présentée par M. Paul Pascal.

Les trois susceptibilités principales molaires du cristal de benzène, mesurées avec un appareil électronique récemment mis au point ont été trouvées respectivement égales à $-(65,2 \pm 0,9)10^{-6}$, $-(37,9 \pm 0,9)10^{-6}$, $-(61,3 \pm 0,6)10^{-6}$. C. G. S.

Le cristal de benzène est orthorhombique (¹). Sa maille, dont la longueur des arêtes est, à -3° C: $a = 7,46$ Å, $b = 9,66$ Å, $c = 7,03$ Å, contient quatre molécules centrosymétriques. La normale au plan d'une des molécules fait avec les trois axes cristallographiques des angles dont les cosinus sont : $\alpha = 0,7109$, $\beta = 0,2229$, $\gamma = 0,6671$.

Le cristal de benzène est bi-axe, comme il résulte d'une étude complète de ses propriétés optiques (²), rendue possible par la mise au point d'une technique délicate permettant d'obtenir des monocristaux de volume quelconque et dont l'orientation peut être choisie à volonté. Les monocristaux préparés pour en mesurer les susceptibilités diamagnétiques ont la forme d'un cylindre de 1 cm³ de volume environ. Un gradient de température convenable les fait croître dans des cellules de verre cylindriques, munies d'un ergot individualisant une génératrice. Le repérage optique est fait avec un microscope polarisant en fixant le cristal dans sa cellule sur une platine de Fédorov, solidaire du statif du microscope et refroidie par un bloc de carboglace. L'orientation choisie, parce que permettant le repérage le plus précis, est telle que la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est sensiblement parallèle à l'axe du cylindre cristallin.

Un diagramme de Laue (²) a permis d'identifier la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques avec l'axe b et la bissectrice de l'angle obtus avec l'axe a. La platine de Fedorov permet donc d'orienter le cristal dans sa cellule, de telle façon que son axe b soit parallèle à l'axe optique du microscope. En remplaçant ce dernier par une pièce d'aluminium dans laquelle coulisse une mince tige de verre matérialisant l'axe b, il est possible en l'enfonçant dans le cristal et en ôtant la cellule de verre de préparer un cristal fixé à une tige de verre dans une direction déterminée.

Des opérations du même genre mais encore plus minutieuses, dont on trou-

vera le détail ailleurs ([2]), permettent de fixer la tige de verre dans les directions des axes a et c.

On dispose en conséquence de monocristaux de benzène dont l'orientation cristallographique est connue à mieux de 1° et dont les axes principaux d'aimantation, confondus avec les axes a, b, c, à cause de la symétrie du cristal sont matérialisables par une tige de verre.

Le benzène fond à 5,5°C, et sa tension de vapeur est encore importante au voisinage de 0°. Les opérations d'orientation et de mesure ont donc été faites dans une chambre froide ([3]) à la température de —12°C. Les séjours sans interruption ne pouvaient y excéder 1 h.

Les susceptibilités magnétiques furent mesurées avec un appareil électronique déjà décrit ([4]), ([5]), ([6]), ([7]).

Les mesures magnétiques sont faites en prenant pour référence un monocristal de chlorure de sodium ayant même volume que le monocristal de benzène et occupant rigoureusement la même place que lui dans la self. La susceptibilité du chlorure de sodium χ_{ClNa} a été prise égale à $-0,518.10^{-6}$ ([8]).

Dans ces conditions, on trouve comme moyennes des résultats obtenues sur plus de vingt cristaux, à la température de — 12° C :

Susceptibilités spécifiques.	*Susceptibilités moléculaires.*
$\chi_a = -0,836 \pm 0,012.10^{-6}$,	$\chi_a = -65,2 \pm 0,9.10^{-6}$,
$\chi_b = -0,486 \pm 0,012.10^{-6}$,	$\chi_b = -37,9 \pm 0,9.10^{-6}$,
$\chi_c = -0,786 \pm 0,008.10^{-6}$,	$\chi_c = -61,3 \pm 0,6.10^{-6}$.

Les mesures des susceptibilités principales ont été faites indépendamment sur chacun des trois axes. Les valeurs obtenues sont cohérentes puisqu'on vérifie que le tiers de la somme des susceptibilités principales est égale à la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$.

$$\bar{\chi} = -0,703.10^{-6} \quad (^8), (^9), \qquad \frac{\chi_a + \chi_b + \chi_c}{3} = -0,703 \pm 0,011.10^{-6}.$$

Une publication ultérieure montrera comment nous avons calculé les susceptibilités principales de la molécule à partir de celles du cristal.

([1]) E. G. Cox et J. A. S. Smith, *Nature*, 173, 1954, p. 75.

([2]) Lemanceau et Gay-Lemanceau, *Thèse*, (à paraître).

([3]) M. Massé a mis à notre disposition une de ses chambres froides.

([4]) J. Joussot-Dubien et B. Lemanceau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1170.

([5]) A. Pacault, B. Lemanceau et J. Joussot-Dubien, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1156.

([6]) Joussot-Dubien, Lemanceau et Pacault, *J. Chim. Phys.*, 54, 1956, p. 198-205.

([7]) Pacault, Joussot-Dubien et Lemanceau, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1388.

([8]) A. Pacault, J. Hoarau et Me Lumbroso, *Comptes rendus*, 242, 1956 (à paraître).

([9]) Valeurs en bon accord avec celles de la bibliographie ([10]).

([10]) Pacault, *Techniques de l'Ingénieur : Les susceptibilités diamagnétiques.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation de l'uranium au microscope à émission thermoionique.* Note de Mlle **Micheline Sternberg**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'uranium posait un problème particulier en microscopie à chaud à cause de sa très grande oxydabilité. Il s'oxyde même dans le vide de 10^{-4} mm de mercure qui règne dans l'appareil et, recouverte par cette couche amorphe, sa surface apparaît sans contraste; aucune photographie de sa structure n'avait pu être obtenue jusqu'à ce jour au microscope à émission.

Pour éviter cette oxydation, nous avons pensé protéger sa surface par une couche imperméable à l'oxygène. L'uranium, fortement électropositif, peut déplacer de la solution d'un de ses sels tout métal placé après lui dans la série, en particulier le cuivre, l'argent, le platine et l'or.

Nous avons donc opéré le polissage de l'échantillon dans un bain de polissage contenant un sel de ces métaux et employé les bains suivants :

50 cm³ acide acétique 5 cm³ » perchlorique 400 mg acétate d'argent	50 cm³ acide acétique 5 cm³ » perchlorique 250 mg chlorure de cuivre 4 cm³ acide chlorhydrique
50 cm³ acide acétique 5 cm³ » perchlorique 400 mg chlorure d'or	50 cm³ acide acétique 4 cm³ » perchlorique 400 mg chlorure de platine

Nous avons poli avec une cathode en acier inoxydable, sous 15 V, à la température ordinaire, pendant 2-3 mn. Le dépôt immédiat, en cours de polissage, de cuivre, d'argent, de platine ou d'or sur la face polie protège ensuite efficacement l'uranium de toute oxydation, tant pendant son séjour à l'air à froid au sortir du bain de polissage qu'ensuite à chaud dans le microscope.

Les échantillons ainsi traités ont été observés ensuite à chaud au microscope électronique où ils donnent une bonne émission depuis 800° environ jusqu'au point de fusion de l'uranium. Les images sont stables et montrent très nettement, avec un bon contraste une structure cristallographique (comme on peut en juger d'après les photographies), qui n'est autre que celle de la phase α de l'uranium. En effet, elle reproduit celle que l'on observe à froid au microscope optique sur l'échantillon décapé convenablement; d'autre part elle est indépendante de la nature du métal de protection. On a donc affaire à un cas d'épitaxie très net.

Nous avons commencé à utiliser cette technique pour mettre en évidence les transformations allotropiques de l'uranium, mais sans succès jusqu'à

présent ce qui semble prouver que ces transformations sont lentes. Nous n'avons pu déceler de changement de structure, ni de grossissement des cristaux, dans des expériences dont la plus longue a duré 1 h, bien que



Fig. 1. — Uranium avec revêtement d'argent (× 250).



Fig. 2. — Uranium avec revêtement d'or (× 250).

nous ayons essayé différents cycles de chauffage. A cette occasion, nous avons observé qu'il apparaît des craquelures dans la surface de protection lors d'alternances rapides (quelques minutes) de phases de chauffage et

de refroidissement; le dessin de ces fissures ne semble aucunement en rapport avec la forme des grains sous-jacents.

Le microscope à émission fournit donc un moyen intéressant d'étudier la solidité des revêtements protecteurs de l'uranium aux hautes températures. L'efficacité de la protection est diminuée sensiblement par la multiplication et l'intensification des variations thermiques; la diminution de la protection peut être commodément suivie en observant la disparition progressive de la structure cristalline.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Une méthode d'observation de l'uranium au microscope électronique à photoémission.* Note de MM. **E. Louis Huguenin** et **Maurice Gauzit**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons essayé d'observer l'uranium au microscope électronique à photoémission; l'appareil utilisé a déjà été décrit (1).

L'uranium donne en général une très mauvaise émission : cela tient à l'étendue trop réduite vers l'ultraviolet extrême du spectre lumineux de la lampe utilisée, à l'éclairage rasant, mais aussi à l'état de propreté insuffisant de la surface. Même des rayures fraîches faites sur le métal ne sont que faiblement émissives.

Nous avons donc cherché à décaper le métal sous vide par un bombardement d'ions (2). Nous utilisons à présent un canon d'ions argon plus puissant (10 000 V; débit total, 2 à 3 mA) qui remplace avantageusement le montage « tube de pulvérisation ». Ce traitement qui donne de bons résultats dans le cas des autres métaux (Ag, Zn, Cu, etc.) n'a pas permis de révéler avec contraste la structure cristalline d'un échantillon d'uranium, poli électrolytiquement. Il semble que la pellicule superficielle d'oxyde soit trop importante; cette pellicule a pu se former pendant le polissage électrolytique et la mise en place de l'objet dans le microscope.

Des études faites au microscope à émission thermique par M. Gauzit et A. Septier avaient abouti à la même conclusion. Cependant ils avaient pu exceptionnellement obtenir une image fugitive mais contrastée de l'uranium à une température élevée au microscope à émission thermique (3). La technique consistait à polir l'uranium dans un bain perchlorique-acétique ayant déjà servi à polir du fer.

Nous avons utilisé la même méthode pour l'observation photoélectrique. Pour des raisons d'émissivité nous avons préféré utiliser l'argent, métal très facile à éliminer par pulvérisation cathodique. Nous polissons tout d'abord un échantillon d'argent (de 1 cm^2) dans un bain perchlorique-acétique (cathode en acier inoxydable) pendant 1 mn environ sous 40 V-1 A.

Dans ce même bain, nous polissons ensuite l'uranium (1 A/cm², 35-40 V) pendant 2 mn environ. Les conditions électriques sont critiques.

L'échantillon d'uranium au sortir du bain a un aspect très brillant. Nous le plaçons dans le microscope et le bombardons avec le canon d'ion. Pendant 45 s environ, la zone d'impact a une coloration orangée correspondant à l'argent pulvérisé. Puis le point d'impact devient blanchâtre, *couleur caractéristique de l'uranium.* Nous sommes sûrs à partir de ce moment que le dépôt d'argent a été enlevé.



Fig. 1. (× 80).

L'émission photoélectrique est relativement meilleure (quoique toujours faible) et nous obtenons un léger contraste dû à la différence d'émissivité des faces cristallines. La figure 1 représente un échantillon d'uranium ainsi traité.

Signalons que l'émissivité décroît très rapidement. Au bout de 5 mn environ, l'émission a pratiquement disparu. Les observations sont les mêmes avec un échantillon d'uranium abandonné à l'air libre pendant une semaine après le polissage dans le bain contenant l'argent; la couche protectrice d'argent reste donc efficace pendant plusieurs jours. Ce dépôt d'argent, qui réduit la formation d'oxyde après le bain de polissage, peut provenir d'une réaction d'échange (4).

Il semble donc que la méthode qui consiste à polir électrolytiquement l'uranium dans un bain contenant des ions d'un métal différent moins électropositifs (fer, argent, etc.) empêche l'oxydation de l'uranium. Il doit aussi être possible avec cette technique d'observer la diffraction électronique de l'uranium à une température élevée.

Nous poursuivons nos recherches afin d'améliorer cette technique dont les résultats ont pu être développés et appliqués récemment au microscope à émission thermique.

(1) E.-L. HUGUENIN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 307.
(2) E.-L. HUGUENIN et M. GAUZIT, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 378.
(3) Résultats non publiés.
(4) *Voir* par exemple : KATZ et RABINOVITCH, *The chemistry of Uranium*.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude aux rayons* X *des phénomènes de précipitation dans l'alliage aluminium-zinc-magnésium à 7 % de zinc et 3 % de magnésium.* Note de M. **RENÉ GRAF**, présentée par M. Maurice Roy.

A la température ordinaire, on observe des phénomènes de pré-précipitation, tandis qu'à partir de 100° se produit une précipitation progressive de la phase $MgZn_2$. La phase d'équilibre $Al_2Mg_3Zn_3$ n'apparaît qu'au-dessus de 200°.

Cette étude est effectuée principalement sur monocristaux, en rayonnement monochromatique. Les échantillons sont trempés à l'eau à partir de 460°, puis vieillis à différentes températures, pendant des durées allant jusqu'à un mois.

Après vieillissement à la température ordinaire, on observe une figure de diffusion, analogue à celle que l'on obtient pour les alliages Al-Cu-Mg (1), et correspondant à un état de pré-précipitation (zones). Parallèlement, la dureté de l'alliage, qui est en moyenne 59 kg/mm² après trempe, atteint 115 kg/mm². Les diffusions disparaissent lorsqu'on effectue un traitement très court à 200°, en même temps que la dureté retombe sensiblement à sa valeur après trempe (réversion). Ainsi, le durcissement à froid de l'alliage est lié à l'existence de zones, dont nous cherchons actuellement à préciser la structure.

Aux températures comprises entre 100 et 135°, la figure de diffusion se modifie et son intensité augmente. Les diffusions se résolvent ensuite peu à peu en taches, qui deviennent progressivement plus nettes et appartiennent à la phase $MgZn_2$. La dureté atteint des valeurs très élevées, et passe par un maximum de 164 kg/mm² vers 6 h à 135°.

Aux températures supérieures à 175°, les taches de $MgZn_2$ sont distinctes dès le début du vieillissement. La dureté maximum est moins élevée que précédemment et le radoucissement devient important lorsque la précipitation se développe. A partir de 200° la phase $MgZn_2$ se transforme en la phase d'équilibre $Al_2Mg_3Zn_3$, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Vers 300° la proportion de $MgZn_2$ reste faible et l'on peut considérer que $Al_2Mg_3Zn_3$ se forme directement. L'orientation de ces phases par rapport à la matrice est complexe et ressemble à celle que l'on obtient pour la phase $Al_2Cu\,\theta$

dans les alliages Al — Cu (²) : il y a des groupes d'orientations, correspondant chacun à une épitaxie approximative.

On peut se demander si la figure de diffusion observée entre 100 et 135° ne caractérise pas une phase intermédiaire de structure relativement imparfaite, analogue à la phase θ'' des alliages Al — Cu. Dans l'état actuel de la question, la parenté de cette figure avec les premiers aspects de la précipitation de $MgZn_2$ nous conduit à penser qu'il y a continuité entre les deux phénomènes. Il est probable que les germes de $MgZn_2$ ne se forment pas entièrement au hasard, mais qu'il existe des orientations privilégiées; cette sorte de texture se traduit par des réflexions très diffuses. Lorsque le revenu se poursuit, seuls se développent les précipités ayant des orientations de mieux en mieux déterminées, tandis que les autres se redissolvent. On constate d'autre part qu'après quelques heures de revenu à 100°, un traitement à 200° n'entraîne plus qu'une réversion partielle, ce qui montre que les diffusions observées représentent un phénomène distinct du durcissement à froid.

Ainsi, le durcissement à chaud se produit dès 100°, et correspond à l'apparition de $MgZn_2$, qui n'est pas la phase d'équilibre de l'alliage. Cette phase intermédiaire joue un rôle durcissant considérable, que l'on peut expliquer par son état de dispersion dans la matrice. La germination de la phase $MgZn_2$ se révèle très facile, et les nombreux petits précipités qui se forment sont relativement stables entre 100 et 135°.

Sur les diagrammes Debye-Scherrer, les raies de $MgZn_2$ deviennent visibles vers 48 h à 135°. Elles sont d'abord extrêmement floues, et le tableau suivant donne un ordre de grandeur de la dimension des particules précipitées, calculé d'après la largeur des raies :

Traitement de revenu. Température.	Durée.	Diamètre des précipités
135°	216 h	100 Å
	740	180
175°	24	270
	192	310
	740	490
250°	1	860
	6	1500

Les variations du paramètre de la solution solide restent faibles jusqu'à 100°, mais deviennent notables dès quelques heures à 135°. Au cours de la précipitation, la solution solide donne toujours un système unique de raies légèrement élargies, qui se déplacent de façon continue dans le sens d'une contraction de la maille. Ce résultat peut s'expliquer par la petitesse des domaines de diffusion entourant chaque précipité, dans lesquels les mouvements d'atomes se font toujours assez rapidement pour que la concentration soit à peu près uni-

forme. Pour les alliages Al—Cu, ce phénomène ne s'observe que vers 400°, lorsque la vitesse de diffusion est très grande.

Nos résultats sur la cinétique des phases $MgZn_2$ et $Al_2Mg_3Zn_3$ sont assez différents de ceux obtenus par Saulnier et Cabane sur un alliage de composition voisine ([3]), mais qu'ils réduisent en poudre après trempe. Quelques expériences nous ont montré que, comme dans le cas des alliages Al—Cu ([4]), un écrouissage après trempe provoque une avance de la précipitation.

([1]) H. Lambot, *Rev. Métall.*, 47, 1950, p. 709.
([2]) A. Guinier, *J. Phys. Rad.*, 8, 1942, p. 124.
([3]) A. Saulnier et G. Cabane, *Rev. Métall.*, 46, 1949, p. 13.
([4]) R. Graf et A. Guinier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 819 et 2175.

HAUTS-POLYMÈRES. — *Action des plastifiants sur les énergies d'activation de certains diélectriques.* Note ([*]) de MM. **Paul Caillon** et **Edmond Groubert**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une précédente Note ([1]) l'un de nous a montré que des énergies d'activation différentes $\Delta E_C^{\neq}$, $\Delta E_D^{\neq}$, $\Delta E_{MW}^{\neq}$ devaient être respectivement associées aux phénomènes de conductibilité, de polarisation par effet Debye et de polarisation par effet Maxwell-Wagner que l'on rencontre dans de nombreux diélectriques solides et en particulier dans certains hauts-polymères linéaires.

Or divers auteurs ([2]) ont constaté que l'incorporation de plastifiants à de tels hauts-polymères avait non seulement pour effet de modifier leurs propriétés mécaniques, ainsi qu'il est bien connu, mais agissait également sur leur polarisation diélectrique par orientation dipolaire et notamment sur l'énergie d'activation correspondante $\Delta E_D^{\neq}$.

Ceci nous a conduits à rechercher comment évoluaient, pour ces diélectriques, en fonction de la concentration en plastifiant, non seulement cette énergie d'activation de relaxation dipolaire $\Delta E_D^{\neq}$ mais aussi les deux autres énergies d'activation $\Delta E_C^{\neq}$ et $\Delta E_{MW}^{\neq}$.

Dans ce but, nous avons choisi quelques hauts-polymères linéaires caractéristiques tels que le chlorure de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, le polyméthacrylate de méthyle plastifiés avec divers produits très classiques comme le tricrésylphosphate, le dioctylphtalate et le phtalate de butyle. Pour chacun de ces hauts-polymères les différents échantillons additionnés d'un même plastifiant pouvaient être considérés, compte tenu de leur préparation et de leur histoire thermique, comme contenant des quantités équivalentes d'impuretés ioniques.

Pour du chlorure de polyvinyle de poids moléculaire moyen 40000, plastifié au dioctylphtalate (D. O. P.), nous avons obtenu, entre 60 et 110°C, les

résultats suivants où les énergies d'activation sont exprimées en kilocalories-par mole :

Concentration en D. O. P. (en poids) (%).	0.	2.	5.	10.	20.
$\Delta E^{\neq}_{D}$	120	98	74	54	50
$\Delta E^{\neq}_{C}$	64	43	35	28	16,5
$\Delta E^{\neq}_{MW}$	23	22	20	18	16

D'autres échantillons de hauts polymères nous ont révélé une évolution comparable des trois énergies d'activation.

L'examen de ce tableau montre que l'action du plastifiant, très importante sur $\Delta E^{\neq}_{D}$ et $\Delta E^{\neq}_{C}$ est beaucoup plus faible sur $\Delta E^{\neq}_{MW}$. Ceci revient à distinguer l'action du plastifiant sur les barrières d'énergie s'opposant à la rotation des dipoles et au franchissement des chaînes moléculaires par des ions de son action sur la barrière d'énergie s'opposant au simple déplacement d'ions à l'intérieur de cavités intermoléculaires.

Cet examen montre également que, lorsque la concentration en plastifiant augmente, $\Delta E^{\neq}_{MW}$ et $\Delta E^{\neq}_{C}$ tendent vers une valeur commune, ce qui confirme bien l'hypothèse que l'effet Maxwell-Wagner et l'effet de conductibilité ont une même origine ionique; lorsque le plastifiant parvient à écarter suffisamment les chaînes du polymère, la barrière d'énergie s'opposant au déplacement de translation des ions d'une électrode à l'autre ne se distingue plus de celle s'opposant aux petits déplacements à l'intérieur de cavités.

Une telle étude systématique permet donc non seulement de mieux apprécier l'action d'un plastifiant sur les propriétés diélectriques mais encore contribue à préciser l'origine de ces propriétés.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) P. Caillon, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1200.

(2) L. E. Nielsen, R. Buchdahl et R. Levreault, *J. Appli. Phys.*, 21, 1950, p. 607; A. Dyson, *J. Polymer Sc.*, 7, 1951, p. 133.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Formule empirique de prévision de l'évolution azéotropique avec la pression.* Note de M. **Louis Kaiser**, présentée par M. Paul Pascal.

L'évolution azéotropique avec la pression peut être prévue avec une approximation qui permet de calculer des températures azéotropiques satisfaisantes à toutes les pressions.

Nous avons effectivement constaté que le rapport de la température azéotropique Θ_z(°K) sous une pression donnée à la température d'ébullition Θ^0_1(°K) de l'un quelconque des constituants du mélange, pris à l'état pur et sous la

pression azéotropique, conserve une valeur sensiblement constante, pour un même mélange, lorsque la pression varie :

$$\frac{\Theta_z}{\Theta_1^0} = K. \qquad (1)$$

Ainsi nous avons effectué des mesures portant sur une gamme de pressions allant de 760 mm Hg jusqu'à 15 mm Hg qui ont donné les résultats suivants, pour le système pyridine-eau :

Pression azéotropique (mm Hg).	Température azéotropique Θ_z.	Point d'ébullition de l'eau sous la pression azéotropique Θ_1^0.	Valeur du rapport $\frac{1}{K} = \frac{\Theta_1^0}{\Theta_z}$.
760	365,9	373,1	1,01966
160	331,3	334,6	1,00995
157	331,1	334,2	1,00935
138	326,9	331,0	1,01253
70	310,1	317,6	1,02417
50	307,5	311,2	1,01202
40	303,1	307,2	1,01351
30	299,3	302,1	1,00934
15	290,1	209,7	1,00206

La valeur moyenne de K^{-1} est 1,01250. La variation relative de K^{-1} est de 1/100.

Pratiquement, la relation (1) permet de calculer, d'une manière approchée, les températures azéotropiques à toutes les pressions, à partir des seules données :

1° Courbe des tensions de vapeur de l'un quelconque des constituants du mélange, pris à l'état pur.

2° La connaissance de la constante K. (Il suffit de connaître un point d'ébullition azéotropique, par exemple sous la pression normale.)

La pression azéotropique P peut être représentée par une relation analogue à celle de Clapeyron pour les corps purs [1] :

$$LP = -\frac{\Delta H}{R}\frac{1}{\Theta_z} + \text{const.}$$

(ΔH étant la chaleur molaire de vaporisation de l'azéotrope, R est la constante des gaz parfaits.)

Pour deux températures azéotropiques $\Theta_{z,1}$ et $\Theta_{z,2}$ les pressions correspondantes P_1 et P_2 satisfont à la relation :

$$L\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{\Theta_{z,2}} - \frac{1}{\Theta_{z,1}}\right).$$

La relation de Clapeyron appliquée à l'un des constituants du mélange aux

températures Θ_1^0 et Θ_2^0 sous les pressions de vapeur respectives p_1^0 et p_2^0 s'écrit :

$$L\frac{p_2^0}{p_1^0} = -\frac{\Delta H'}{R}\left(\frac{1}{\Theta_2^0} - \frac{1}{\Theta_1^0}\right)$$

$\Delta H'$ étant la chaleur molaire de vaporisation.

Si l'on choisit les températures de façon que :

$$P_2 = p_2^0 \quad \text{et} \quad P_1 = p_1^0.$$

On a :

$$\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{\Theta_{z,2}} - \frac{1}{\Theta_{z,1}}\right) = \frac{\Delta H'}{R}\left(\frac{1}{\Theta_2^0} - \frac{1}{\Theta_1^0}\right).$$

D'où

$$\frac{\Theta_{z,2}}{\Theta_2^0} \cdot \frac{\Theta_{z,1}}{\Theta_1^0} = \frac{\Delta H'}{\Delta H} \cdot \frac{\Theta_{z,2} - \Theta_{z,1}}{\Theta_2^0 - \Theta_1^0}.$$

Dans l'approximation de la relation (1) et de celle de Clapeyron : $\Delta H'/\Delta H = \text{const.}$ La relation $\Theta_z/\Theta_1^0 = \text{const.}$ est exacte dans l'hypothèse où : $(\Theta_{z,2} - \Theta_{z,1})/(\Theta_2^0 - \Theta_1^0) = \text{const.}$ On est amené à une relation, applicable à l'azéotropisme, analogue à celle de Dühring (²) relative aux corps purs. Une telle analogie rejoint le fait, en ce qui concerne le point d'ébullition, que l'azéotrope se comporte comme un corps pur.

(¹) I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique*, Paris, H. Dunod 1946.
(²) *Neue Grundgesetze zur rationalen Physik und Chemie*, Leipzig, 1878.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Utilisation de la spectrographie pour le dosage simultané des cations dans les liquides*. Note de M. **Roland-Yves Mauvernay**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Application : 1° Au dosage du potassium, du sodium, du calcium, du magnésium, du fer et du cuivre dans le plasma et le sang total;

2° Au dosage des cations dans les solutions.

La différence essentielle entre ces deux applications est le fait que, pour le dosage des cations dans les liquides biologiques, nous sommes obligés de traiter chimiquement le prélèvement.

a. Préparation chimique du prélèvement. — Principe : 1° Destruction de la matière organique; 2° Introduction d'un élément connu, servant de référence.

1° *Destruction de la matière organique.* — Cette destruction est indispensable, pour éviter la vaporisation irrégulière des cations au niveau de l'étincelle ou de l'arc.

5 cm^3 de sang hépariné ou de plasma sont introduits dans un bécher,

avec 12 cm^3 d'acide nitroperchlorique, contenant la solution du métal référence.

Le bécher est placé dans une hotte, puis chauffé, de façon à l'amener progressivement à la température d'ébullition, à laquelle il est maintenu jusqu'au commencement de dessiccation.

Le produit sec de minéralisation est repris par 5 cm^3 d'eau bidistillée, jusqu'à dissolution complète des cristaux. On obtient ainsi un liquide clair, contenant les cations à étudier, et prêt pour le dosage spectrographique.

2° *Le métal de référence* choisi est le nickel ou le lithium.

b. DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE PROPREMENT DIT. — *L'appareillage* comprend :

— Un spectrographe couvrant le spectre ultraviolet de 2 500 à 4 500 Å, sur une longueur de 24 cm.

— Un générateur d'arc et d'étincelles, allant de l'étincelle contrôlée à basse tension jusqu'à l'étincelle à haute tension 12 000 V, ainsi que l'arc continu en passant par l'arc interrompu.

Consommation maximum : 6 kVA.

Alimentation : 220 V, 50 périodes.

— Un stabilisateur de courant, 4 kVA, 220 V.

— Un cerveau mécanique, destiné à rendre absolument automatiques toutes les opérations.

— Un dispositif de développement des plaques, stabilisé à 20°.

— Un spectroprojecteur électrophotométrique.

— Les plaques utilisées sont de sensibilité spectrale : 2 200 à 5 000 Å.

Principe du dosage. — Le liquide est entraîné, sous forme d'un mince ruban, à l'aide d'un disque de graphite, animé d'un mouvement de rotation uniforme (moteur synchrone) de 5 t/mn, selon un dispositif analogue à celui utilisé par Boyle, Whitehead et coll., à Wayne University, U. S. A.

Ce disque, formant en même temps électrode, plonge par sa base dans la nacelle contenant 1,5 cm^3 de liquide. A l'opposé, à 3 mm de distance (réglage optique), se trouve une contre-électrode, également en graphite.

Étant donné les faibles quantités à doser, seules les excitations du type « ARC » pouvaient procurer la sensibilité nécessaire. Les décharges employées sont du type « Arc interruptifs unidirectionnels, pilotés par étincelles haute fréquence ».

Ce type de décharge, en plus d'une excellente sensibilité, possède une stabilité en tous points comparable à celle de l'étincelle commandée. Ceci est indispensable à la reproductibilité requise en analyse quantitative.

Le circuit oscillant produisant l'étincelle est alimenté à partir d'un étage redresseur doubleur de tension, fournissant une tension continue de 15 000 V. L'avantage de ce système est la suppression d'un réglage de phase, toujours délicat et inconstant.

Les impulsions haute fréquence, dont l'isochronisme est assuré à $\pm 10^{-4}$ s près, ne durent qu'environ 10^{-6} s au début de chaque impulsion d'arc. Leur crête est de quelques milliers de volts (12 000), leur intensité moyenne est de 0,2 A.

Les impulsions d'arc, d'une durée voisine de 10^{-2} s, ont une intensité de l'ordre de 10 A.

L'arc est stabilisé à ± 1 %.

Exemple des résultats obtenus par la méthode spectrographique. — Soit 1 cm³ d'une solution complexe à doser (c'est en effet, le cas le plus difficile), contenant :

— 30 µg/cm³ de manganèse, de cuivre, de cobalt, de zinc et de fer, avec, comme étalon de référence, le nickel.

Voici les quantités trouvées :

			Erreur.
30	µg/cm³ de	manganèse	Nulle
30,9	»	cuivre	2,4%
30,3	»	cobalt	0,8
30,6	»	zinc	1,6
29,4	»	fer	1,6

Ce dosage a été réalisé le 23 décembre 1955, et enregistré sous le numéro de plaque E 900. Il a été reproduit avec la même fidélité le 14 janvier et le 15 février 1956, sous les numéros de plaque E 910 et E 920.

A ce jour, nous avons effectué dans les liquides biologiques 7 400 dosages des cations suivants : potassium, sodium, calcium, magnésium, fer et cuivre, et 2 000 dosages dans des solutions, pour la plupart complexes, de manganèse, cuivre, fer, zinc, nickel, cobalt, or, argent, cadmium.

De très nombreuses analyses ont pu être recoupées par photomètre de flamme (potassium, sodium), ou dosages chimiques (calcium, magnésium), ou parfois colorimétriques, et même polarographiques.

La spectrographie nous a donné des résultats identiques, et parfois même supérieurs. Nous recoupons, en ce sens, les travaux de Smith, Craig, Bird, Boyle, Iseri, Jacobson et Myers.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sous-sulfures de cérium et d'yttrium.*

Note de M. **Jean Flahaut** et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le sous-sulfure de cérium s'obtient en chauffant un mélange d'aluminium, d'oxalate et de sulfure. Le sous-sulfure d'yttrium, est préparé en chauffant un mélange d'aluminium et de sulfure. Ces composés sont cubiques du type ClNa. Leur susceptibilité magnétique doit les faire considérer comme des dérivés du métal trivalent. Ils sont particulièrement réfractaires.

Le sous-sulfure de cérium a déjà été décrit par quelques auteurs [1], [2],[3]. Nous avons récemment constaté [4] que ce sous-sulfure se forme dans l'action, à 1275°, de l'aluminium sur l'oxysulfure de cérium O_2SCe_2, qui est alors totalement privé d'oxygène; le sulfure SCe_2 qui devrait se former est instable, et se décompose en sous-sulfure S Ce et cerium. Ce métal, combiné à l'excès d'aluminium, est retrouvé à l'état d'alliage Al-Ce cubique.

Nous présenterons ici une nouvelle méthode de préparation du sous-sulfure de cérium, et nous préciserons ses propriétés essentielles. Nous étendrons cette étude au sous-sulfure d'yttrium SY, non décrit jusqu'ici.

Le sous-sulfure de cérium s'obtient facilement en traitant par l'aluminium un mélange d'oxyde et de sulfure de cérium, suivant la réaction



$$O_3Ce_2 + 2S_3Ce_2 + 2Al = O_3Al_2 + 6SCe.$$

Nous remplaçons l'oxyde trivalent assez instable par l'oxalate qui se décompose par chauffage dans le vide, en libérant O_3Ce_2. Nous utilisons un excès d'aluminium correspondant à cinq fois la quantité théorique. Le mélange, comprimé à 150 kg/cm² est placé dans une nacelle d'alumine, puis chauffé sous une pression de 1/2 500e de millimètre de mercure dans un four à résistance de graphite, pendant 4 h à 1350° C. Un nouveau chauffage de 2 h à 1600° C dans une nacelle de graphite, débarrasse le sous-sulfure de l'excès d'aluminium et de l'alumine formée dans la réaction; celle-ci est éliminée à l'état de sous-oxyde d'aluminium volatil.

Dans la première partie de la préparation, on observe une suite de réactions assez complexes : formation d'oxysulfure O_2SCe_2 par union du sulfure et de l'oxyde; réduction de ce composé par l'aluminium avec apparition de sous-sulfure SCe, d'alliage Al Ce, et d'alumine; et enfin combinaison du cérium avec S_3Ce_2. C'est pour éviter la carburation de l'alliage qu'il est nécessaire d'opérer en nacelle d'alumine. Nous avons observé d'autre part que l'alumine commence à oxyder le sous-sulfure à partir de 1400° C, ce qui oblige à ne pas dépasser 1350° C.

Le sous-sulfure SCe est bien cristallisé, jaune d'or, à éclat métallique. Les résultats analytiques sont les suivants : S %, 18,60; Ce %, 80,96 (théorie S %, 18,62; Ce %, 81,38). La maille cubique, du type ClNa, a pour paramètre $a = 5{,}763$ Å et la densité calculée à partir de cette valeur est de 5,975; expérimentalement, on trouve 5,88.

La susceptibilité magnétique moléculaire est de 2110.10^{-6} C.G.S. Elle est très voisine de celle attribuée à l'ion Ce^{+++}. Rappelons que nous avons obtenu 2139.10^{-5} C. G. S. comme susceptibilité rapportée à un atome métallique pour O_2SCe_2. Le soufre ne peut figurer ici qu'à l'état d'ion S^{--}; on doit admettre l'existence d'électrons libres qui assurent la neutralité

électrique de l'ensemble du réseau. Nous avons constaté que ce corps, est effectivement conducteur de l'électricité.

Le sous-sulfure SCe est un corps très réfractaire dont le point de fusion instantanée est de 2100° C. A cette température, et dans le vide, on observe une dissociation en cérium et S_4Ce_3. Au contact du graphite de la nacelle, il se forme du carbure de cérium. Ce corps est déjà décelable en petite quantité, au bout de 30 mn de chauffage à 1900° C.

Le sous-sulfure d'yttrium SY peut s'obtenir par la même méthode de préparation que SCe, mais il est généralement souillé d'oxysulfure et de carbure. En effet la réduction de l'oxysulfure d'yttrium par l'aluminium est très lente et toujours incomplète, contrairement à ce que l'on observe avec les oxysulfures de terres cériques. Après deux chauffages successifs, en nacelle de graphite, pendant 2 h à 1350° C, d'un mélange à parties égales d'aluminium et d'oxysulfure, les spectres de SY et O_2SY_2 ont sensiblement la même intensité sur le diagramme de rayons X. Lorsque la réaction est effectuée en nacelle d'alumine, on n'observe pas de SY car celui-ci est oxydé, dès sa formation, par l'alumine en présence d'aluminium, probablement par l'intermédiaire du sous-oxyde d'aluminium.

D'autre part, le sulfure S_3Y_2 est facilement transformé par l'aluminium à 1350° C en un mélange de S_4Y_3 et de SY, alors que les sulfures de terres rares ne subissent dans ces conditions aucune attaque sensible.

Cette dernière observation nous a conduit à effectuer la préparation du sous-sulfure d'yttrium, en chauffant un mélange à parties égales de S_3Y_2 et d'aluminium, d'abord 4 h à 1350° C, puis, après une nouvelle addition d'aluminium, 4 h à 1400° C dans le vide. Le sulfure d'aluminium formé et l'aluminium en excès sont éliminés dans ces conditions.

Le sous-sulfure obtenu est bien cristallisé, rouge rubis. Il contient : S %, 26,38; Y %, 73,09 (théorie S %, 26,50; Y %, 73,50), sa densité est de 4,51. Sa structure cristalline est analogue à celle de SCe, mais le paramètre n'est pas constant. Il dépend des conditions de préparations, ce qui paraît lié à de faibles variations de composition. Pour la composition théorique, on trouve $a = 5{,}466$ Å, et une densité calculée de 4,95 g/cm^3. Des produits plus riches en yttrium présentent une dilatation de la maille, le paramètre ayant atteint sa plus grande valeur : $a = 5{,}495$ Å dans le sous-sulfure fondu à 2040°.

Les mesures magnétiques montrent l'existence d'un faible paramagnétisme indépendant de la température, la susceptibilité moléculaire est voisine de 100.10^{-6} C. G. S. Cette valeur est analogue à celle attribuée à l'ion Y^{+++}. Nous avions trouvé 118.10^{-6} C. G. S. pour un atome de métal de O_2SY_2. Le type de liaison est donc le même que dans SCe. Ce corps est conducteur de l'électricité.

Le sous-sulfure d'yttrium est comme celui de cérium très réfractaire.

Il fond à 2 040° avec formation de S_4Y_3 et de carbure; il se volatilise également en partie. Après 30 mn à 1850° on observe une légère carburation.

Ces deux corps se comportent de la même façon vis-à-vis des acides et des oxydants doux. Ils sont rapidement attaqués par les acides dilués, tels que l'acide acétique au 1/100e et décolorent lentement la solution de permanganate de potassium à 0,5 % et plus rapidement l'eau iodée.

Par chauffage à l'air, ils s'oxydent lentement, on note au bout d'une semaine à 200° une diminution de poids de 3,5 %. Toutefois les spectres de rayons X des produits chauffés à 300° ne montrent pas de différences notables avec ceux des produits purs.

(1) EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOFGREN, *J. Amer. chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2248.
(2) ZACHARIASEN, *Acta crystallographica*, II, 1949, p. 291.
(3) J. FLAHAUT et E. ATTAL, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 682.
(4) J. FLAHAUT et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1775.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sous-sulfures des terres rares cériques.*

Note de M. **MARIUS PICON** et Mme **MADELEINE PATRIE**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les sous-sulfures de lanthane, néodyme, paséodyme et samarium, non décrits jusqu'ici, ont été préparés en chauffant à 1350°, puis à 1600° un mélange d'aluminium, d'oxalate et de sulfure. Ils sont cubiques, du type ClNa. Le sulfure de samarium, se distingue des autres par des propriétés particulières, liées à la présence du samarium à l'état bivalent Sm^{++}. Tous sont très réfractaires.

Le sous-sulfure de cérium SCe a été découvert par Eastman et ses collaborateurs (1), en 1950, et Zachariasen (2) a montré que sa structure cristalline était cubique du type chlorure de sodium. En 1954, Flahaut et Attal (3) ont décrit une méthode de préparation, utilisant l'action réductrice de l'aluminium sur un mélange d'oxysulfure O_2SCe_2 et de sulfure S_4Ce_3. Nous l'avons étendue aux dérivés du lanthane, du paséodyme, du néodyme et du samarium qui n'avaient pas encore été décrits.

Nous avons d'abord constaté que, sous l'action de l'aluminium à 1 275°, dans le vide, l'oxysulfure perd la totalité de son oxygène. Le sous-sulfure SMe_2 qui devrait se former n'a pas été observé et, il apparaît un mélange de sous-sulfure SMe et de métal Me, ce dernier fournissant avec l'excès d'aluminium un alliage AlMe cubique du type ClCs. On opère dans une nacelle d'alumine pour éviter la carburation du métal. Il est alors nécessaire de ne pas dépasser 1 350°C car on observe à partir de 1400°C une oxydation du sous-sulfure par l'alumine en présence d'aluminium.

Le sous-sulfure est préparé de la façon suivante : un mélange équimolécu-

laire d'oxysulfure O_2SMe_2 et de sulfure S_3Me_2, passé préalablement au tamis 160, est additionné de 25 % d'aluminium en poudre (tamis 60), puis, comprimé à 150 kg/cm². On chauffe pendant 4 h à 1350°C dans un creuset d'alumine placé dans un four à vide. La réaction est la suivante :



$$3\,O_2SMe_2 + 3S_3Me_2 + 4\,Al = 12SMe + 2O_3Al_2.$$

Afin d'éliminer l'excès d'aluminium et l'alumine, on chauffe, sous vide, le produit obtenu, à 1 600°C, pendant 2 h, dans une nacelle de graphite, l'alumine se vaporisant à l'état de sous-oxyde très volatil. Dans le cas du samarium, la température ne doit pas dépasser 1 500°, car on constate à 1 600° une dissociation de SSm en samarium et S_4Sm_3, accompagnée d'une forte volatilisation.

On peut remplacer, dans ces préparations, l'oxysulfure par un mélange de sulfure et d'oxyde ou d'oxalate, mais les résultats sont alors moins réguliers.

Les données analytiques et les propriétés physiques des produits obtenus sont rassemblées dans le tableau suivant, qui comprend également les valeurs publiées par Flahaut et Mlle Guittard pour les sous-sulfures de cérium et d'yttrium.

Sous-sulfures de...	Lanthane.	Cérium.	Praséodyme.	Néodyme.	Samarium.	Ytrium.
Aspect............	Éclat métallique doré.	Éclat métallique doré.	Éclat métallique doré foncé.	Éclat métallique doré.	Noir.	Brillant rouge.
Composition.						
Soufre (%) :						
Théorie................	18,75	18,62	—	18,18	17,57	26,50
Trouvé................	18,47	18,60	—	18,46	17,56	26,38
Métal (%) :						
Théorie................	81,25	81,38	—	81,82	82,43	73,50
Trouvé................	81,30	80,96	—	81,72	82,53	73,09
Paramètre de la maille cubique type ClNa (4 molécules).						
D'après Zachariasen : a (Å).	—	5,76	—	—	—	—
Trouvé : a (Å)...........	5,788	5,763	5,747	5,690	5,863	5,466
Densité { Théorique......	5,86	5,975	6,03	6,36	6,01	4,92
Densité { Trouvée........	5,75	5,88	—	6,24	5,64	4,51
Susceptibilité magnétique moléculaire.						
$\times 10^{-6}$ (C. G. S.).........	281	2 110		4 370	4 970	—
Point de fusion instantanée.						
Température (°C)........	1 970	2 100	—	2 140	1 940	2 040
Distillation simultanée (%).	Nulle	5		9	8	5
Carburation simultanée....	Nette	Nette	—	Nette	Nulle	Nette
Carburation par le graphite en 30 mn à partir de (°C).	1 750	1 900	—	1 900	(*)	1 850

(*) Pas de carburation. Distillation totale et décomposition à 1940°.

Ce tableau met en évidence le comportement singulier du sulfure de samarium. Les paramètres cristallins des sous-sulfures de lanthane, cérium et néodyme présentent une valeur constante, quelle que soit la méthode de préparation utilisée. Au contraire, on observe, entre les différents échantillons de sulfure SSm, des variations importantes de paramètres, en rapport avec de légères modifications de la composition chimique. Ainsi, un produit préparé à 1 350°, et, pour lequel $Sm/S = 4,49$, a un paramètre de : 5,935 Å, tandis qu'obtenu à 1 500°, $Sm/S = 4,70$ (théorie 4,694) et $a = 5,863$ Å.

La densité calculée à l'aide de cette dernière valeur s'élève à 6,01 g/cm³. De plus, tandis que les paramètres cristallins et les densités varient à peu près linéairement, en fonction du numéro atomique, depuis le lanthane jusqu'au néodyme, on observe une brusque dilatation relative de la maille du sulfure SSm, entraînant une densité comparativement plus faible.

Enfin, les susceptibilités magnétiques sont, sauf dans le cas du sulfure SSm, très voisines de celles que nous avons mesurées pour les oxysulfures O_2SMe_2, et, caractéristiques des ions trivalents Me^{+++}. Pour SSm, la susceptibilité : 4970.10^{-6} est nettement plus élevée que celle de l'oxysulfure O_2SSm_2 : 994.10^{-6}. Elle est assez voisine de la valeur attribuée à l'ion divalent Sm^{++}, par Selwood [4], dans l'étude des sels de samarium (II) : 5420.10^{-6}. Il résulte de ces observations que ce sulfure est un dérivé de Sm^{++} et ne doit pas être considéré comme un véritable sous-sulfure. En utilisant comme rayon de $S^{--} = 1,84$ Å, nous avons calculé le rayon ionique de $Sm^{++} = 1,09$ Å. Tous les autres sous-sulfures sont au contraire des dérivés des ions trivalents des terres rares et présentent en conséquence une structure à liaison métallique.

Tous ces composés sont très réfractaires, mais, ils se dissocient au voisinage de leur point de fusion en S_4Me_3 et métal, ce qui entraîne la formation de carbure, les nacelles utilisées étant en graphite. Le sous-sulfure de samarium se conduit, ici encore, d'une façon spéciale, il se volatilise très facilement et n'a jamais montré de carburation sensible. Nous avons caractérisé dans les vapeurs condensées le sulfure S_4Sm_3.

Au point de vue chimique, tous ces sulfures sont très rapidement attaqués par les acides dilués. Avec l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique, il se dégage un mélange de 2 vol d'hydrogène sulfuré et de 1 vol d'hydrogène. Avec l'acide nitrique, même dilué, ou l'acide sulfurique concentré, on observe une précipitation de soufre. Après un séjour à l'air d'une semaine à 200°, on note une faible diminution de poids. L'examen aux rayons X n'indique une oxydation partielle en un mélange d'oxyde et d'oxysulfure qu'après un traitement à 300°. L'eau oxygénée agit sur tous les sous-sulfures, alors que le permanganate de potassium en solution diluée et l'eau iodée ne se décolorent rapidement qu'avec le sulfure de samarium II. Ceci est à rapprocher de la présence dans ce composé, du métal dans son degré d'oxydation le plus faible.

(1) Eastman, Brewer, Bromley, Gilles et Lofgren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2248.

(2) *Acta Crystallographica* II, 1949, p. 291.

(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 682.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2392.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction d'équilibre entre le calcium, le strontium et leurs chlorures fondus*. Note (*) de Mlle **Hélène Ostertag**, présentée par M. Louis Hackspill.

La réaction équilibrée $Ca + SrCl_2 \rightleftharpoons Sr + CaCl_2$ a été étudiée à 1000° C. La constante K_p trouvée expérimentalement est en excellent accord avec la valeur calculée. Mais on constate que K_p varie régulièrement en fonction de la composition des phases, ce qui permet de conclure à l'existence de faibles chaleurs de mélanges.

Faisant suite à l'étude de la réaction entre le calcium, le magnésium et leurs chlorures, nous avons examiné l'équilibre $Ca + SrCl_2 \rightleftharpoons Sr + CaCl_2$ à 1000°C.

Données thermodynamiques. — Le diagramme $CaCl_2 - SrCl_2$ montre que ces chlorures sont complètement miscibles à l'état fondu. Il doit en être de même pour les métaux Ca — Sr, ainsi qu'il ressort des résultats de notre étude. Le système est alors bivariant et pour une température donnée, la composition de la phase saline est fonction de celle de la phase métallique.

En mettant en équation les énergies libres de formation des chlorures à partir de chlore gazeux et des métaux fondus, nous trouvons entre 1145 et 1660°K :

$$\Delta G_T = -3670 - 24,44\,T \log T + 85,25\,T$$

et

$$\log K_p = \frac{0,802}{T} + 5.341 \log T - 18,630,$$

ce qui donne à 1273°K :

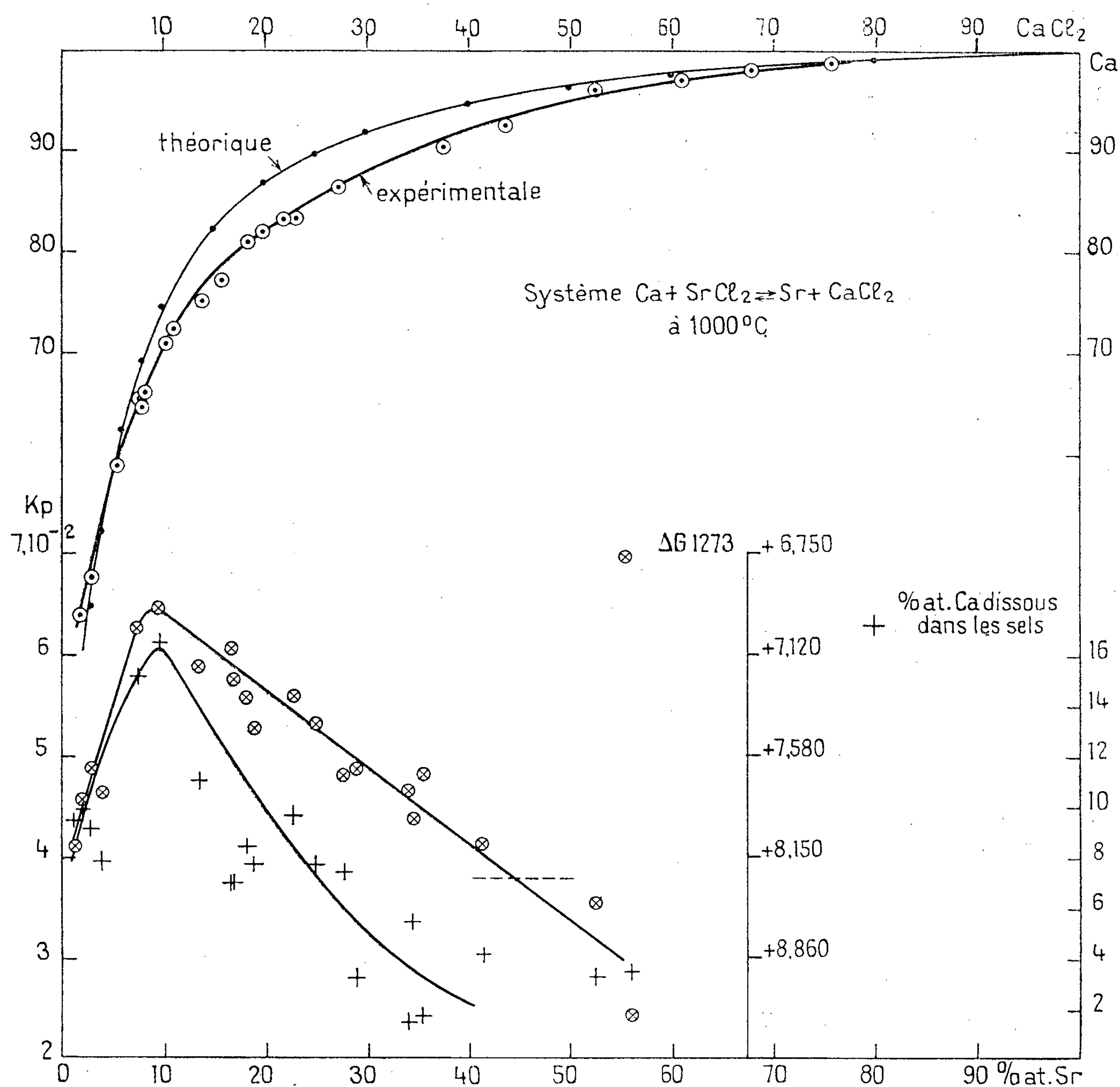
$$K_p = \frac{(Sr)\,(CaCl_2)}{(Ca)\,(SrCl_2)} = 3,82.10^{-2},$$

montrant que cet équilibre est favorable à la formation de Ca et $SrCl_2$.

Réalisation pratique. — L'équilibre a été réalisé dans des tubes d'acier décarburé et purifié, selon la méthode antérieurement décrite (1). Les sels anhydres étaient obtenus par fusion des chlorures purs en présence de NH_4Cl; les métaux étaient purifiés par sublimation dans le vide suivie d'une fusion sous pression d'argon.

Analyse. — Les phases solidifiées se séparent sans difficulté. Les métaux sont débarrassés des sels attachés en atmosphère d'argon. La phase saline renferme toujours des quantités notables de métaux qui étaient dissous dans les sels fondus et qui de ce fait ne peuvent être séparés des sels solidifiés.

L'impossibilité de doser correctement le calcium en présence de strontium et inversement par les méthodes de séparation classiques avait fait échouer une étude de cet équilibre entrepris il y a quelques années déjà. Ce n'est que par photométrie à flamme que nous avons réussi l'analyse des phases métallique et saline. Pour cela nous avons utilisé une méthode à zéro, dite à étalon interne de lithium, mise au point par Perkin-Elmer. Elle consiste à additionner toutes les solutions, inconnues et étalons, d'une quantité constante de Li^+. Le courant photoélectrique produit par la raie du Li est opposé à celui produit par la raie



de l'élément à doser. Cette méthode nous a donné des résultats remarquables notamment dans le dosage de Ca. Le dosage de Sr est plus délicat en raison de l'interférence entre les raies du strontium et du lithium. Il a exigé un grand nombre d'étalons mixtes de Ca et Sr, permettant de placer chaque point de dosage dans un quadrilatère formé par 4 points d'étalonnage. Sauf pour les teneurs les plus faibles nous estimons la précision de ces dosages à 0,3 %.

Résultats. — Du fait de la faible valeur (+ 8 260 cal) de l'énergie libre de la réaction, l'influence de la température sur l'équilibre est minime et nous avons pu nous limiter au tracé de l'isotherme de 1000° C, reproduite dans la partie supérieure de la figure. L'absence de tout point singulier sur la courbe expérimentale montre que le Ca et le Sr liquides sont complètement miscibles à 1000° C. La valeur expérimentale moyenne de K_p est de $4,95 \pm 2,0.10^{-2}$, en excellent accord avec la valeur calculée, elle-même affectée d'une incertitude beaucoup plus grande. En première approximation, on peut dire que l'équilibre suit la loi d'action de masse. Mais le tracé de l'isotherme expérimentale montre qu'elle s'écarte de façon régulière de l'isotherme théorique correspondant à $K_p = 3,82 . 10^{-2}$ (voir *fig.*).

Pour nous rendre compte de l'évolution de K_p, nous avons tracé dans la partie inférieure du diagramme la courbe donnant K_p en fonction de la composition de la phase métallique. On constate que K_p et ΔG varient avec la composition des phases, montrant ainsi l'existence de faibles chaleurs de mélange et une légère non-idéalité des phases fondues. Or la chaleur totale de mélange est la somme des effets thermiques accompagnant la dissolution de Sr dans Ca, de $SrCl_2$ dans $CaCl_2$ et des métaux dans la phase saline et il semble impossible *a priori* de déterminer lequel de ces phénomènes est à l'origine des écarts de ΔG sur la valeur théorique. Toutefois il apparaît que la solubilité de l'alliage Ca-Sr et surtout celle du Ca dans la phase métallique suit de près la variation de K_p et de ΔG avec la composition des phases (voir *fig.*). On peut en conclure que le comportement légèrement non idéal de l'équilibre est dû en premier lieu à l'effet thermique positif accompagnant la dissolution des métaux dans les sels. Il est donc très probable que les chaleurs de mélange de Ca et de Sr d'une part, de $CaCl_2$ et de $SrCl_2$ d'autre part, sont très faibles et que ces mélanges fondus suivent les lois des solutions idéales.

(*) Séance du 30 janvier 1956.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1085

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-acide sélénique.*

Note (*) de M. **Guy Vuillard**, présentée par M. Louis Hackspill.

La cristallisation des solutions aqueuses d'acide sélénique est obtenue spontanément par un traitement thermique approprié.

Le diagramme d'équilibre du système binaire met en évidence deux nouveaux hydrates : $H_2SeO_4, 6H_2O$ et $H_2SeO_4, 2H_2O$ subissant tous deux une transition : l'hexahydrate à — 68°,4 et le dihydrate à — 24°.

Le monohydrate de l'acide sélénique a été mis en évidence par Cameron et Macallan (1). Meyer et Aulich (2) ont précisé son point de fusion F + 26°. Le diagramme des équilibres liquide-solide du système H_2O-H_2SeO_4

a été tracé par Kremann et Hofmeier ([3]), qui ont signalé le tétrahydrate : F — 51°,7. Plus récemment, Kapustinsky et Zdanova ([4]), au cours d'une série de travaux sur les solutions séléniques, ont repris cette étude par analyse thermique, sans d'ailleurs apporter de modification essentielle au diagramme.

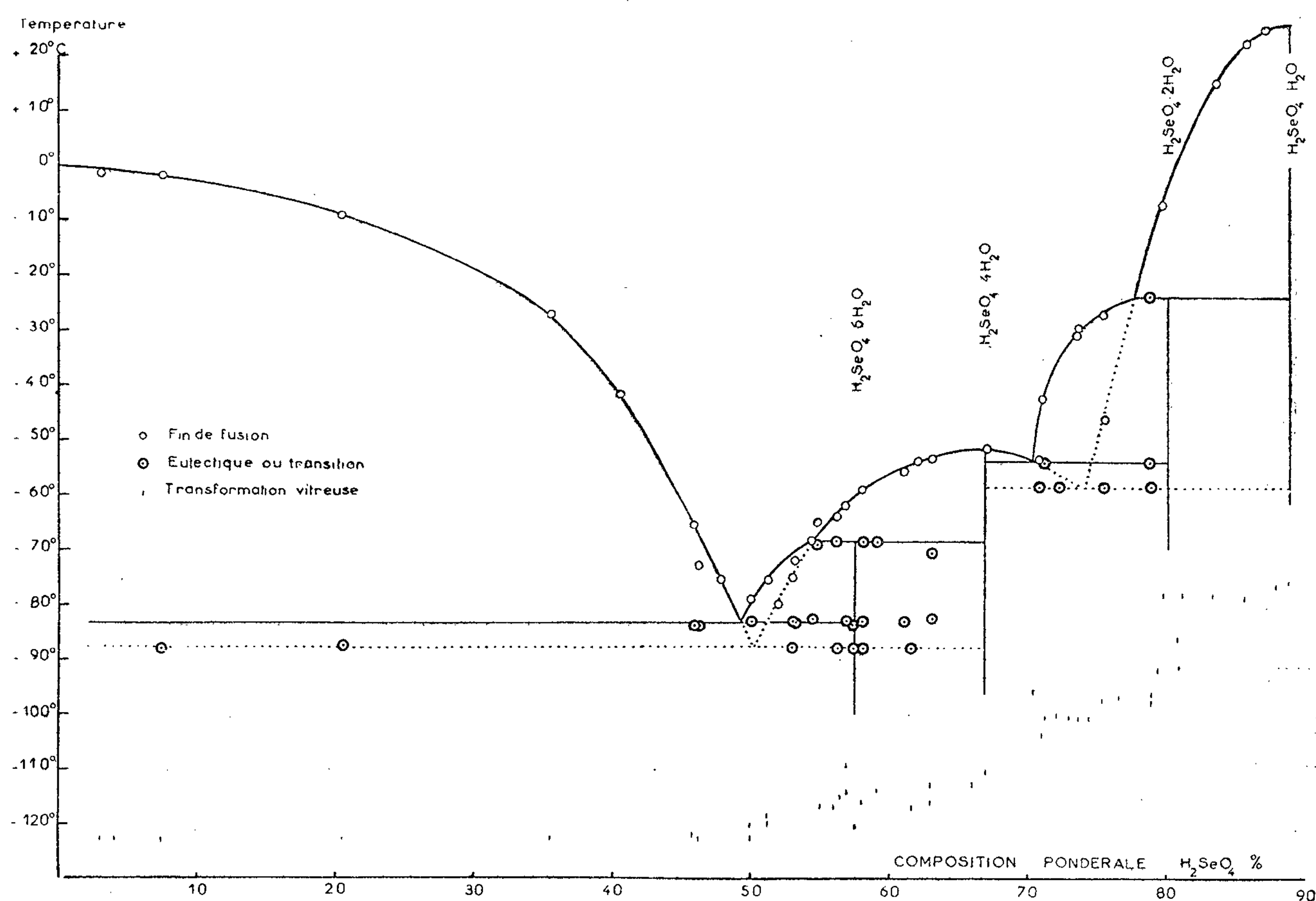


Diagramme des équilibres solide-liquide du système H_2O-H_2SeO_4.

Kremann et Hofmeier, n'ayant pu obtenir la cristallisation spontanée des solutions de concentration comprise entre 45 et 78,4 % ont eu recours à l'ensemencement. Ils ont utilisé, comme germes, le tétrahydrate de l'acide sulfurique jusqu'à 74 % et ensuite le monohydrate sélénique. Kapustinsky et Zdanova emploient aussi l'ensemencement.

J'ai pu faire cristalliser des mélanges de toute concentration de la manière suivante. La solution est vitrifiée par refroidissement à — 190°. Au cours du réchauffement, le verre devient liquide à une température T_g, définie dans une Note précédente ([5]) et dont les valeurs sont d'ailleurs portées sur le diagramme ci-dessus. Suivant une hypothèse déjà émise en étudiant la cristallisation des solutions d'acide sulfurique ([6]), le liquide provenant de la transformation du verre contient des germes cristallins. Le réchauffement est continué très lentement jusqu'à une température de séjour prolongé. Celle-ci est réalisée par un thermostat ([7]). L'opération est généralement répétée plusieurs fois, jusqu'à cristallisation complète.

Après cristallisation, les mélanges sont étudiés par un procédé d'analyse thermique différentielle dont la technique a déjà été décrite ([6]). L'éprouvette contenant le mélange est logée dans un bloc de cuivre. Le bloc de cuivre est placé dans une jaquette de verre qui reçoit un flux thermique constant. Les températures d'eutexie et de transition apparaissent toujours avec une grande netteté. Les fins de fusion sont quelquefois imprécises, principalement au voisinage d'un point d'eutexie. Il est alors nécessaire de reprendre plusieurs fois la courbe d'échauffement d'un même mélange. J'ai ainsi pu mettre en évidence les points de fusion dans toutes les régions du diagramme comprises entre les concentrations pondérales 0 et 90 %.

Branche de la glace (concentration allant de 0 *à* 50 %).— Pour obtenir la cristallisation complète d'un mélange hypoeutectique, il faut ménager un repos prolongé entre — 122° (transformation du verre) et — 83° (eutectique). Les courbes d'échauffement ayant montré une cristallisation avec dégagement de chaleur vers — 95°, la température de séjour choisie est donc — 95°. Le thermostat est constitué par un vase de Dewar contenant 2 l de toluène et un logement pour le bloc de cuivre. Le toluène est solidifié. Le bloc de cuivre, refroidi à — 190°, est placé dans le logement thermostatique. La fusion du toluène maintient le bloc à — 95° pendant 12 h. Après un nouveau refroidissement à — 190°, les courbes d'analyse thermique, directe et différentielle, sont tracées simultanément. Elles donnent une température d'eutexie à — 83°,4 et une fin de fusion reportée sur la branche de glace du diagramme.

Concentrations comprises entre 50 *et* 70 %. — L'étude des courbes d'échauffement montre que le tétrahydrate cristallise assez rapidement vers — 85°. Un séjour à — 78° (neige carbonique) permet une cristallisation complète de cet hydrate. Un autre séjour à — 115° (fusion de l'éthanol) permet la constitution de l'eutectique glace-tétrahydrate. La courbe d'échauffement montre ensuite un palier d'eutexie à — 88° et une fin de fusion qui monte jusqu'à — 51°,7 (pour la concentration : 66,8 %).

Si, au contraire, la cristallisation est entièrement obtenue dans le thermostat à toluène, la courbe d'échauffement présente un palier d'eutexie à — 83°,4. Pour les concentrations supérieures à 55 %, la température marque un deuxième palier à — 68°,5. Le maximum de l'effet thermique correspondant à ce dernier phénomène est obtenu vers 58 %. Il s'agit de la transition d'un hexahydrate : H_2SeO_4, 6 H_2O (composition : 57,4 % d'acide). L'eutectique —83°,4 est donc constitué par la glace et l'hexahydrate.

Région comprise entre 70 *et* 80 %. — La cristallisation est ici particulièrement difficile. Le mélange, refroidi à — 190°, est placé dans un thermostat à neige carbonique (— 78°) qui sera son habitat normal jusqu'à cristal-

lisation totale. Chaque semaine, le mélange est refroidi à — 190°, puis réchauffé sous le contrôle de l'analyse thermique. Au bout d'un long traitement de quatre à six semaines, la masse est cristallisée et la fin de fusion apparaît sur les courbes par un accident net et reproductible. Les points de fusion ainsi déterminés ont permis de tracer la courbe de fusion d'un nouvel hydrate à fusion non congruente : H_2SeO_4, 2 H_2O. La température de la transition est — 24°. Un faible effet thermique, observé avec deux mélanges différents permet de proposer — 54°,5 pour la température de l'eutectique tétra-dihydrate.

Pour les concentrations supérieures à 79 %, la cristallisation du monohydrate est très énergique; survenant à — 35°, elle détruit toute trace de dihydrate en élevant brusquement la température du mélange au-dessus de — 20°.

Le diagramme représenté par la figure résume tout ce travail. On y voit les mono et tétrahydrate anciennement connus. Ils ont une fusion congruente. Les deux nouvelles combinaisons, H_2SeO_4, 6 H_2O et H_2SeO_4, 2 H_2O se manifestent avec les points de transition : —68°,5 et 54,8 % d'une part, — 24° et 77,7 % d'autre part.

Les lignes discontinues ou pointillées se rapportent aux équilibres métastables.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) C. A. Cameron et J. Macallan, *Proc. Roy. Soc.*, 46, 1889, p. 20.

(2) J. Meyer et W. Aulich, *Z. anorg. Chem.*, 172, 1928, p. 322.

(3) R. Kremann et F. Hofmeier, *Monatsh. Chem.*, 29, 1908, p. 1111.

(4) A. Ф. Kapustinski et A. H. Zdanova, *Zh. Priklad. Khim.*, 24, 1951, p. 658.

(5) G. Vuillard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1126.

(6) G. Vuillard, *Bull. Soc. chim.*, 1954, p. 802.

(7) Dans le cas où la température du maximum de la vitesse de cristallisation est connue, c'est évidemment cette température qui est choisie pour le thermostat.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le trans-méthylnopinol*. Note (*) de MM. **Michel Vilkas, Georges Dupont** et **Raymond Dulou**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une préparation du trans-méthylnopinol (Ib) basée sur la réduction par l'hydrure de lithium-aluminium de l'époxy-β-pinène (V). Sa structure est démontrée par sa déshydratation en un mélange d'α- et de β-pinènes au moyen du mélange oxychlorure de phosphore-pyridine.

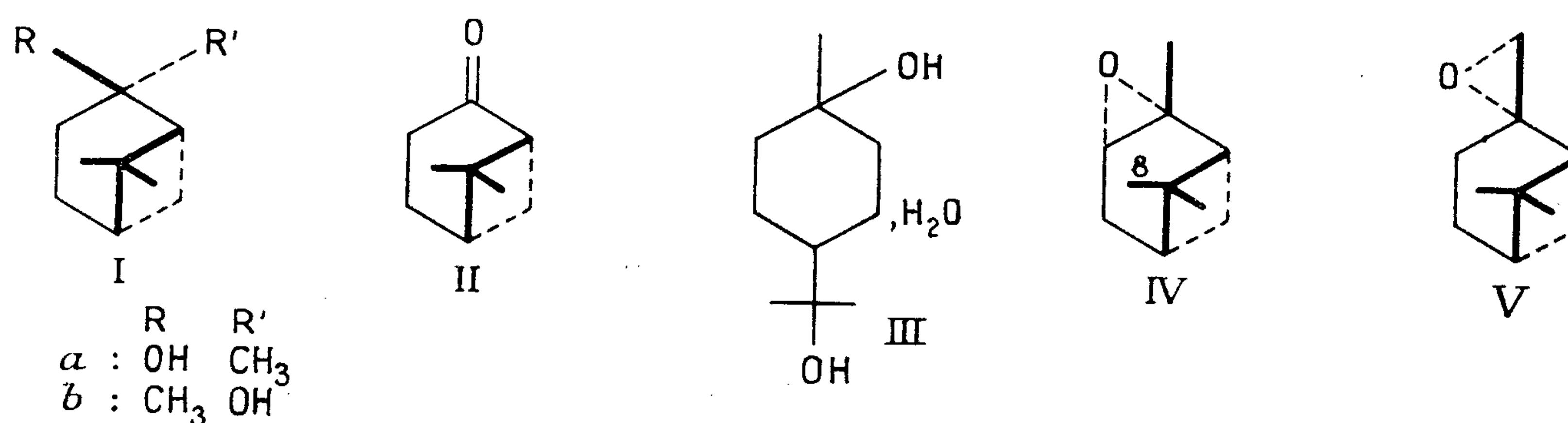
Des deux stéréoisomères possibles du méthylnopinol (I), un seul (F 58°) a été sérieusement étudié par O. Wallach (1) et par Lipp (2). Ces auteurs l'ont préparé en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur la nopi-

none (II), ce qui conduit à lui attribuer comme configuration la plus probable celle qui est représentée en (I*a*) et que nous appellerons *cis* (hydroxyle par rapport au pont gem-diméthyle).

L'autre stéréoisomère (F 79°) a été obtenu en très faible rendement (0,75 %) dans l'oxydation permanganique du pinane [3]; la seule preuve donnée de sa structure était sa conversion en hydrate de terpine (III) sous l'inflence des minéraux.

Ayant l'intention d'étudier les différences de comportement des deux méthylnopinols dans la transposition de Wagner-Meervein, nous avons été amenés à chercher une synthèse stéréospécifique du trans-méthylnopinol (Ib) qui se ferait avec un rendement acceptable. On sait que la réduction des époxydes dissymétriques par l'hydrure de lithium-aluminium fournit, des deux alcools possibles, celui dont l'hydroxyle est porté par le carbone le plus substitué et de façon à conserver la configuration de l'époxyde de départ [4]. Il était donc raisonnable d'espérer obtenir le trans-méthylnopinol en faisant réagir $LiAlH_4$ sur l'époxyde de l'α-pinène (IV). Celui-ci s'est révélé complètement inerte vis-à-vis de ce réactif et l'on récupère la totalité de l'époxyde de départ inchangé, même après 48 h. d'ébullition dans le tétrahydrofurane. L'encombrement stérique du méthyle 8 en est vraisemblablement la cause.

Par contre l'époxyde du β-pinène (V) [5] réagit facilement et l'on obtient après 2 h d'ébullition dans l'éther avec un léger excès de $LiAlH_4$ 55 — 60 % d'un solide à odeur camphrée, facilement sublimable en aiguilles, dont l'analyse fonctionnelle et structurale montrera qu'il s'agit bien d'un méthylnopinol : $É_{11}$ 90-91°; F 77,5-78°; $[\alpha]_i^{20}$-24,5° (c. 8 %, $CHCl_3$) [6]; $C_{10}H_{18}O$, calculé %, C 77,86; H 11,76; trouvé %, C 77,77; H 11,60; spectre infrarouge ν (OH) 3310 cm^{-1}; 0,98 H mobiles (Zérévitinoff); saturé au tétranitrométhane; indice d'acétyle : 0,1 OH acétylable par acétylation pyridinée au bain-marie pendant 1 h.



Par agitation avec de l'acide sulfurique à 5 % il donne des cristaux d'hydrate de terpine (III) (F 115°; F du mélange non déprimé; spectres infrarouge identiques). Il s'agit donc bien de l'alcool obtenu par Lipp.

Nous avons eu la preuve décisive de sa structure grâce au traitement à l'oxychlorure de phosphore-pyridine, 20 h à froid, qui donne quantitative-

ment un mélange environ (5 : 1) d'α- et de β-pinènes $É_{190}$ 111-115°; n_D^{20} 1,4677; $[\alpha]_j^{17}$ — 46° (c. 7 %, $CHCl_3$); $C_{10}H_{16}$, calculé %, C 88,16; H 11,84; trouvé %, C 88,32; H 12,08; spectre Raman : toutes les raies de ces deux hydrocarbures.

Étant donné d'une part que le méthylnopinol ainsi obtenu est différent du méthylnopinol (F 58°; $[\alpha]_D$ — 4,99°) préparé à partir de la nopinone (F du mélange 35-40°; spectres infrarouge différents); d'autre part qu'il dérive de l'époxy-β-pinène (V) dans lequel l'époxyde est vraisemblablement situé en trans par rapport au pont gem-diméthyle, nous pouvons conclure que nous avons affaire très probablement au trans-méthylnopinol (I*b*).

En même temps, le méthylnopinol F 58° voit ses chances augmenter d'être effectivement l'isomère cis (I*a*), sans que pour autant l'on puisse considérer ces configurations comme certaines. Nous espérons apporter prochainement en leur faveur d'autres arguments que ceux qui sont basés sur le mode de préparation.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) *Annalen*, 356, 1907, p. 239; 360, 1908, p. 88.

(2) M. Lipp et H. Steinbrink, *J. Pratk. Chem.*, 149, 1937, p. 107.

(3) A. Lipp, *Ber.*, 56, 1923, p. 2098.

(4) L. W. Trevoy et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1675.

(5) Prépararé par action de l'acide perbenzoïque sur le β-pinène.

(6) A. Lipp indique F 79° et $[\alpha]_D$-24,39° (éther) pour l'alcool obtenu dans l'oxydation permanganique du pinane.

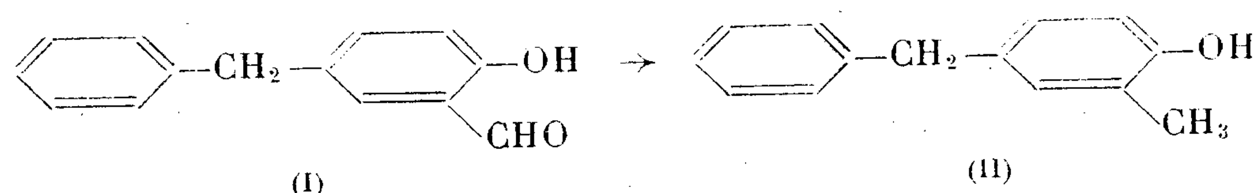
CHIMIE ORGANIQUE. — *Benzylations nucléaires de l'aldéhyde salicylique et de l'orthovanilline.* Note de MM. **N. P Buu-Hoï**, **T. Ba Loc** et **N. Dat Xuong**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que l'aldéhyde salicylique réagit avec le chlorure de benzyle en présence de chlorure de zinc pour fournir l'aldéhyde benzyl-5 salicylique; les chlorures de *p*-éthylbenzyle et de *p*-isopropylbenzyle conduisent de même aux aldéhydes (*p*-éthylbenzyl)-5 salicylique et (*p*-isopropylbenzyl)-5 salicylique. L'orthovanilline peut également subir la benzylation nucléaire.

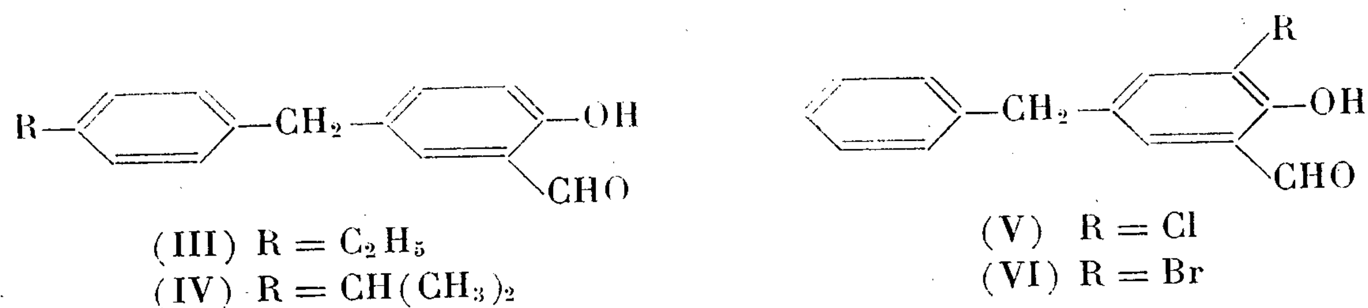
L'un de nous a montré avec Eckert et Demerseman (1) que des esters de l'acide salicylique peuvent être aisément benzylés sur le noyau au moyen du chlorure de benzyle en présence de chlorure de zinc. Cette méthode simple permet d'accéder à un grand nombre d'acides salicyliques substitués; il était intéressant de rechercher alors si l'aldéhyde salicylique pourrait être benzylé de façon semblable, ce qui ouvrirait une voie d'accès nouvelle vers des aldéhydes intéressants appartenant à la série du diphénylméthane.

L'expérience nous a montré, qu'effectivement, l'aldéhyde salicylique réagit

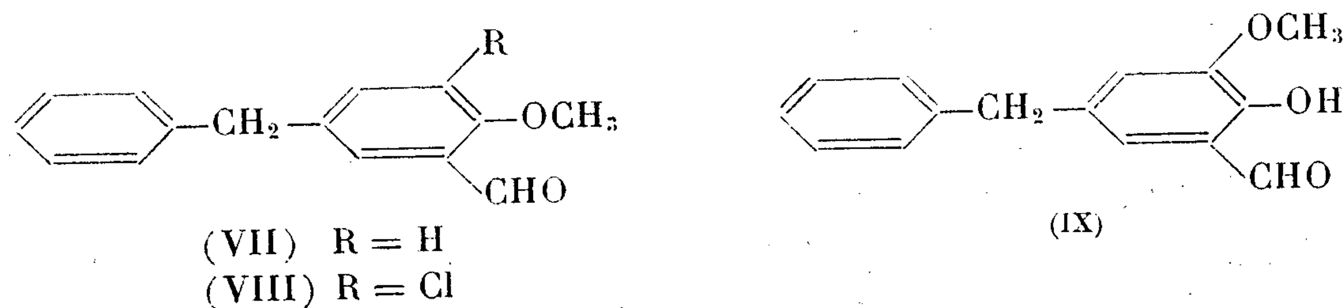
aisément avec le chlorure de benzyle, au sein du chloroforme bouillant et en présence de petites quantités de chlorure de zinc fondu, pour donner l'aldéhyde benzyl-5 salicylique (I). La position du radical benzyle a été déterminée en réduisant cet aldéhyde selon la méthode de Wolff-Kishner simplifiée par Huang-Minlon (décomposition de l'hydrazone correspondante par la potasse au sein du diéthylèneglycol) : cette opération a conduit au benzyl-4 méthyl-2 phénol (II) déjà préparé différemment, et fondant à 35°.



Les homologues supérieurs du chlorure de benzyle tels que les chlorures de *p*-éthylbenzyle et de *p*-isopropylbenzyle réagissent également sur l'aldéhyde salicylique, et nous avons ainsi préparé (avec des rendements moins bons) les aldéhydes (*p*-éthylbenzyl)-5 salicylique (III) et (*p*-isopropylbenzyl)-5 salicylique (IV).



Les aldéhydes benzylsalicyliques ainsi préparés fournissent les dérivés caractéristiques habituels des aldéhydes (semicarbazones, thiosemicarbazones, isonicotinoylhydrazones, etc.); ils possèdent des propriétés antibactériennes notables (vis-à-vis des *cocci*), et leurs isonicotinoylhydrazones sont fortement tuberculostatiques. D'autre part, ils constituent des matières premières intéressantes pour les synthèses organiques. Par exemple, l'aldéhyde benzyl-5 salicylique peut être chloré ou bromé, ce qui conduit aux aldéhydes benzyl-5 chloro-3 salicylique (V) et benzyl-5 bromo-3 salicylique (VI); il peut être aussi méthylé, ce qui donne l'aldéhyde benzyl-5 méthoxy-2 benzoïque (VII) auquel on peut accéder, quoique moins facilement, par benzylation directe de l'aldéhyde orthoanisique.



La réaction de benzylation nucléaire des *o*-hydroxybenzaldéhydes est tout à fait générale, et nous avons par exemple pu l'appliquer avec succès à l'ortho-

vanilline (aldéhyde méthoxy-3 salicylique), ce qui nous a conduit à l'aldéhyde benzyl-5 méthoxy-3 salicylique (IX).

Les techniques de synthèse et les propriétés des composés nouveaux obtenus sont brièvement décrites ci-dessous :

Aldéhyde benzyl-5 salicylique (I). — On chauffe au reflux pendant une vingtaine d'heures, une solution de 20 g d'aldéhyde salicylique fraîchement rectifié, et 20 g de chlorure de benzyle dans 100 cm³ de chloroforme anhydre, en présence de 7 g de chlorure de zinc fondu et finement pulvérisé; on traite ensuite par l'eau, lave la couche chloroformique avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, la sèche (SO_4Na_2), chasse le chloroforme, et fractionne le résidu sous vide. Rdt 45 à 50% d'un liquide incolore, visqueux, $É_{25}$ 215°; $n_D^{19°}$ 1,6160, d'odeur faible et agréable ($C_{14}H_{12}O_2$, calculé %, C 79,2 et H 5,7; trouvé %, C 79,5 et H 5,7). La *semicarbazone* cristallise de l'alcool en prismes incolores, F 185° ($C_{15}H_{15}O_2N_3$, calculé %, N 15,6; trouvé %, N 15,3); *thiosemicarbazone*, aiguilles incolores, F 202° ($C_{15}H_{15}ON_3S$, calculé %, N 14,7; trouvé %, N 14,3); *isonicotinoylhydrazone*, aiguilles incolores (du méthanol), F 177° ($C_{20}H_{17}O_2N_3$, calculé %, N 12,7; trouvé %, N 12,8); *oxo-4 (Δ^2-thiazolinyl) hydrazone-2*, aiguilles soyeuses, incolores (de l'alcool), F 256° ($C_{17}H_{15}O_2N_3S$, calculé %, N 12,9; trouvé %, N 13,3).

Aldéhyde benzyl-5 méthoxy-2 benzoïque (VII). — Obtenu en méthylant l'aldéhyde précédent par l'iodure de méthyle en présence de soude alcoolique, il cristallise de l'éther de pétrole en prismes incolores, $É_{20}$ 229-230°, F 55° ($C_{15}H_{14}O_2$, calculé %, C 79,6 et H 6,2; trouvé %, C 79,3 et H 6,0; *semicarbazone*, aiguilles incolores (de l'alcool), F 216° ($C_{16}H_{17}O_2N_3$, calculé %, N 14,8; trouvé %, N 14,5); *thiosemicarbazone*, aiguilles incolores, F 195° ($C_{16}H_{17}ON_3S$, calculé %, N 14,0; trouvé %, N 13,7).

Aldéhyde benzyl-5 chloro-3 salicylique (V). — Obtenu en faisant agir le chlore à froid sur l'aldéhyde (I) dissous dans l'acide acétique, c'est une huile jaune ambré, visqueuse, $É_{20}$ 219-220°; $n_D^{19°}$ 1,6260, d'odeur aromatique ($C_{14}H_{11}O_2Cl$, calculé %, C 68,2 et H 4,5; trouvé %, C 68,4 et H 4,6); *isonicotinoylhydrazone*, aiguilles incolores (de l'alcool), F 186° ($C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$, calculé %, N 11,15; trouvé %, N 11,2).

Aldéhyde benzyl-5 chloro-3 méthoxy-2 benzoïque (VIII). — Préparé par méthylation de l'aldéhyde précédent, il constitue une huile jaune ambré, $É_{20}$ 225-226°, $n_D^{21°}$ 1,6005 ($C_{15}H_{13}O_2Cl$, calculé %, C 69,1 et H 5,0; trouvé %, C 69,0 et H 5,2); *semicarbazone*, aiguilles incolores (de l'alcool), F 223° ($C_{16}H_{16}O_2N_3Cl$, calculé %, N 11,1; trouvé %, N 11,0).

Aldéhyde benzyl-5 bromo-3 salicylique (VI). — Préparé en traitant l'aldéhyde (I) par le brome en solution dans l'acide acétique, il cristallise de l'alcool en aiguilles incolores, F 98° ($C_{14}H_{11}O_2Br$, calculé %, C 57,7 et H 3,8; trouvé %, C 57,7 et H 4,0); *thiosemicarbazone*, prismes incolores, (de l'alcool), F 219° ($C_{15}H_{14}ON_3SBr$, calculé %, C 49,5 et H 3,9; trouvé %, C 49,9 et H 3,9); *oxo-4(Δ^2-thiazolinyl) hydrazone-2*, aiguilles soyeuses incolores, F 302° ($C_{17}H_{14}O_2N_3SBr$, calculé %, N 10,4; trouvé %, N 10,0).

Aldéhyde (p-éthylbenzyl)-5 salicylique (III). — Préparé à partir de 6 g d'aldéhyde salicylique, 7,5 g de chlorure de *p*-éthylbenzyle et 5 g de Cl_2Zn dans 75 cm³ de chloroforme (chauffage au reflux pendant 20 h), cet aldéhyde (7,5 g) est une huile incolore, $É_{25}$ 234-235°, $n_D^{23°}$ 1,5905 ($C_{16}H_{16}O_2$, calculé %, C 80,0 et H 6,7; trouvé %, C 79,7 et H 7,0).

Aldéhyde (p-isopropylbenzyl)-5 salicylique (IV). — Obtenu de façon analogue à partir du chlorure de *p*-isopropylbenzyle (8,5 g), c'est une huile jaune ambré, $É_{17}$ 223-224°, $n_D^{21°}$ 1,5758 ($C_{17}H_{18}O_2$, calculé %, C 80,3 et H 7,1; trouvé %, C 80,1 et H 7,1); *semicarbazone*, aiguilles incolores (de l'alcool), F 223° ($C_{18}H_{21}O_2N_3$, calculé %, C 69,5 et H 6,8; trouvé %, C 69,2 et H 7,0); *isonicotinoylhydrazone*, prismes incolores (du méthanol aqueux), F 194° ($C_{23}H_{23}O_2N_3$, calculé %, N 11,3; trouvé %, N 11,0).

Aldéhyde benzyl-5 méthoxy-3 salicylique (IX). — Cet aldéhyde, $É_{25}$ 228-229°; cristallise du méthanol en prismes incolores, F 88° ($C_{15}H_{14}O_3$, calculé %, C 74,4 et H 5,8; trouvé %, C 74,2 et H 5,7); *thiosemicarbazone*, aiguilles incolores (de l'alcool), F 235° ($C_{16}H_{17}O_2N_3S$, calculé %, N 13,3; trouvé %, N 13,0); *isonicotinoylhydrazone*, prismes incolores (du méthanol), F 210° ($C_{21}H_{19}O_3N_3$, calculé %, N 11,6; trouvé %, N 11,5).

(1) N. P. Buu-Hoï, B. Eckert et P. Demerseman, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 726.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ouverture du cycle azoté des dihydro-3.4 isoquinoléines. Cas de l'iodoéthylate de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine.* Note de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'ouverture du cycle azoté de l'iodoéthylate de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine a pu être obtenue par action de l'hydroxylamine d'une part, et par celle du chlorure de benzoyle de l'autre.

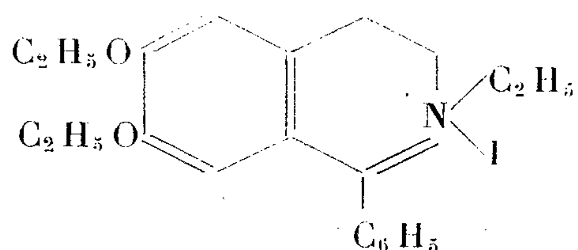
L'iodoéthylate de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (I) est préparé sans difficulté en faisant agir l'iodure d'éthyle sur la dihydroisoquinoléine correspondante. Il se présente en fines aiguilles jaunes F 185-187°.

1° Sous l'action de l'hydroxylamine cet iodoéthylate donne un corps que sa teneur en azote permet de considérer indifféremment comme une pseudo-oxime (II), analogue à celle obtenue en partant de la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine [1], ou comme une oxime vraie formée par ouverture du cycle azoté (III). La transposition de Beckmann de cette oxime conduisant à un anilide (IV), ultérieurement décomposé sous l'action des alcalis en aniline et N-éthyl-diéthoxy-6.7 dihydroisocarbostyryle (V), il semble bien qu'il faille admettre la seconde hypothèse et attribuer au produit la structure ouverte (III); rappelons en effet que la transposition de Beckmann de la pseudo-oxime de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine conduit directement au diéthoxy-6.7 dihydroisocarbostyryle et à l'aniline, sans qu'un anilide puisse être isolé de façon intermédiaire [2].

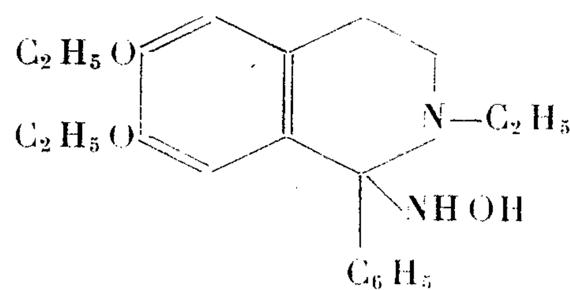
L'oxime (III) est obtenue avec un rendement sensiblement quantitatif par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'iodoéthylate (I) soit en milieu pyridiné soit en milieu aqueux légèrement alcalinisé par l'ammoniaque. Cette oxime se présente en cristaux incolores F 90-92°, insolubles dans l'eau, solubles dans ClH dilué en donnant un chlorhydrate peu soluble dans l'eau F 210-212° (Cl %, calculé 9,03; trouvé 8,96). Sous l'action de ClH 10 % elle se décompose en régénérant de l'hydroxylamine et le chloro-sel d'ammonium quaternaire correspondant à l'iodure de départ.

La transposition de Beckmann de cette oxime a été réalisée par action d'un acide phosphorique concentré au bain-marie bouillant; on isole comme

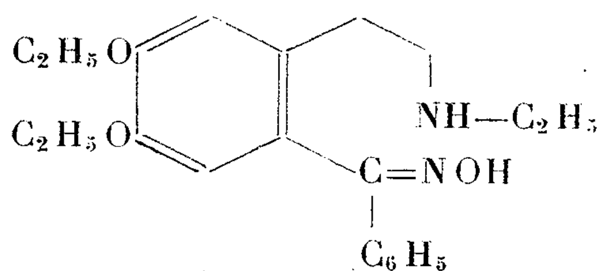
produit de la réaction l'anilide (IV) sous forme de chlorhydrate; celui-ci est facilement cristallisé dans le mélange méthanol-éther F 203-204° (Cl %, calculé 9,03; trouvé 8,97). La base correspondante ne cristallise pas, mais fournit un hydrate cristallisé qui se décompose spontanément à l'air.



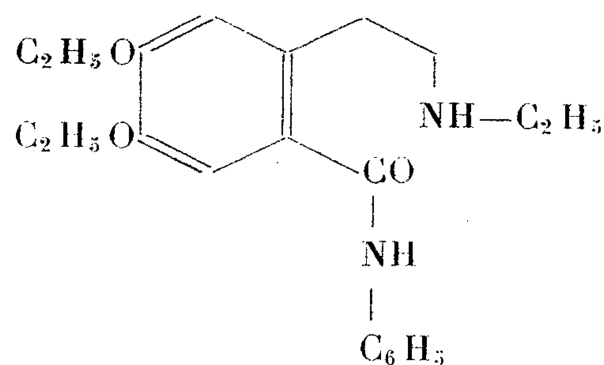
(I)



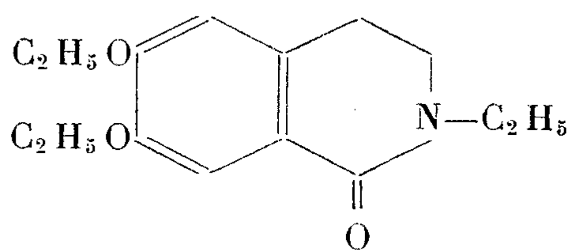
(II)



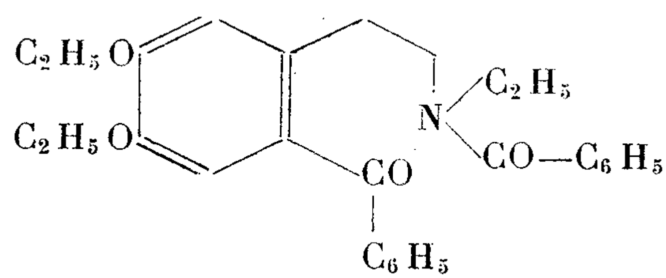
(III)



(IV)



(V)



(VI)

Cet anilide est facilement décomposé par ébullition dans la potasse alcoolique; l'aniline est isolée par entraînement à la vapeur d'eau et caractérisée par la réaction de la mauvéine et le point de fusion 163° de son dérivé benzoylé; la solution alcaline débarrassée de l'alcool et de l'aniline est extraite à l'éther; celui-ci évaporé laisse cristalliser le N-éthyl-diéthoxy-6.7 dihydroisocarbostyryle (V); celui-ci se présente en cristaux incolores, F 92°, légèrement solubles dans l'eau, solubles dans ClH dilué sans donner de chlorhydrate stable, solubles dans les solvants organiques (N %, calculé 5,32; trouvé 5,00).

2° Sous l'action du chlorure de benzoyle en milieu sodique l'iodoéthylate de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine fournit un corps cristallisé que son analyse élémentaire et ses propriétés permettent de considérer comme l'amide benzoïque d'une amine secondaire (VI), après ouverture du cycle azoté; celle-ci résulterait de la transposition de l'hydrate d'ammonium quaternaire en alcool tertiaire, puis en cétone ouverte; la présence de la fonction cétone dans ce dérivé benzoylé est mise en évidence par la formation de l'oxime correspondante.

Le dérivé benzoylé (VI) se présente en cristaux incolores, F 112-113°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool (calculé %, C 75,48; H 7,01; N 3,14; trouvé %, C 75,20; H 7,02; N 3,11).

L'oxime de ce produit est obtenue par action du chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu pyridiné; cristaux incolores, F 173-174°, insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis dilués, assez peu solubles dans l'alcool à 90° (N %, calculé 6,08; trouvé 5,85).

(1) J. GARDENT, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 413.
(2) J. GARDENT et V. HARLAY, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 754.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle synthèse des pyridazines*. Note (*) de MM. **JACQUES LEVISALLES** et **PIERRE BARANGER**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En faisant réagir en milieu aqueux vers pH 8, des sels d'acides β-cétoniques et des composés α-dicarbonylés, puis l'hydrate d'hydrazine, sans isoler d'intermédiaires, on a pu effectuer la synthèse directe de quelques pyridazines.

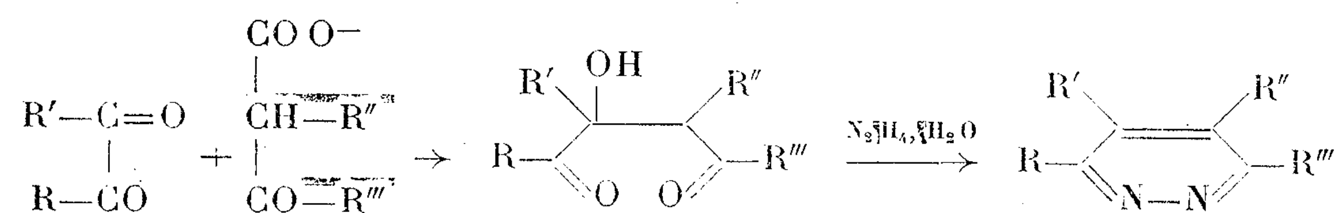
On peut habituellement préparer les pyridazines par action de l'hydrazine sur un composé γ-dicarbonylé. On part d'une chaîne carbonée préformée et le produit de condensation doit subir un certain nombre de transformations avant de fournir une base ne portant pas de substituants tels que chlore, hydroxyle, etc. Tout récemment, P. Schmidt et J. Druey (1) ont montré qu'il n'est pas nécessaire de s'imposer *a priori* une structure γ-dicarbonylée et que le cycle de la pyridazine pouvait être formé par la condensation d'un composé α-dicarbonylé avec l'hydrazine et un ester acétique substitué en α par un groupement activant (—CN, —COOEt, —Ph, Ph—CO—NH—, CH_3—CO—).

Cette intéressante méthode fournit des pyridazones que l'on peut transformer en pyridazines par les moyens classiques, mais il ne semble pas que l'on ait tenté de préparer directement ces bases de cette façon.

Or M. S. Schechter, N. Green et F. B. La Forge, au cours de leur élégante synthèse des pyréthrolones, ont condensé en milieu aqueux, vers pH 8, l'aldéhyde pyruvique sur des acides β-cétoniques (2), et obtenu, comme l'avait précédemment montré Henze (3), des α-hydroxy-γ-dicétones. Ces cétols, qui sont en puissance des γ-dicétones-α.β-éthyléniques, devraient, par réaction avec l'hydrazine, conduire aux pyridazines.

Nous avons pu vérifier cette hypothèse. L'hexanol-3-dione-2.5 et la phényl-1-pentanol-2-dione-1.4 (3) réagissent avec l'hydrazine en donnant de façon pratiquement quantitative la diméthyl-3.6-pyridazine (4) et la phényl-3-méthyl-6-pyridazine (5). Nous avons pu, de plus, en faisant réagir le glyoxal et des dicétones α, d'une part, et des acides acétylacétiques substitués en α

d'autre part, réaliser la synthèse d'un certain nombre de pyridazines dont quelques-unes n'étaient pas connues. Nous n'avons pas cherché à isoler les cétols intermédiaires et avons fait réagir directement l'hydrazine sur la solution aqueuse des cétols. Le schéma réactionnel est le suivant :



Mode opératoire. — Après saponification à 0°C pendant trois jours de l'ester cétonique par la potasse aqueuse à 20 %, on amène le pH à 6,5, ajoute la quantité équimoléculaire de composé dicarbonylé, ramène à pH 8 et laisse reposer trois jours à température ordinaire. On ajoute alors la quantité calculée d'hydrate d'hydrazine, acidifie pour achever de chasser le gaz carbonique et extrait la solution rendue fortement alcaline par addition de soude. Après séchage et évaporation du solvant, on rectifie sous vide.

Nous avons ainsi obtenu :

A partir du diacétyle et de l'acide acétylacétique, la triméthyl-3.4.6-pyridazine ($C_7H_{10}N_2$: calculé %, N 22,93; trouvé % 23,05). $É_{16}$ 124°; F 93-94° C. A partir de la cyclohexanedione-1.2 et du même acide, la méthyl-3-tétrahydro-5.6.7.8-cinnoline ($C_9H_{12}N_2$: calculé %, C 72,94; H 8,16; trouvé %, C 72,93; H 8,19) E_{14} = 160°.

A partir du diacétyle et de l'acide acétylpropionique, la tétraméthylpyridazine F 95°C ($C_8H_{12}N_2$: calculé %, C 70,55, H 8,88; trouvé %, C 69,99, H 8,74).

A partir du glyoxal et de l'acide cyclopentanone-2-carboxylique, la cyclopenténo-1.2-pyridazine ([6]) F 65-67°C (F théorique 66-67°).

Les rendements dépassent rarement 20 %, mais la simplicité des réactifs mis en œuvre et des manipulations rend, croyons-nous, la méthode digne d'intérêt et nous poursuivons l'étude de cette réaction.

(*) Séance du 27 février 1956.
(1) *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 134 et 1467.
(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3165.
(3) *Z. Physiol. Chem.*, 193, 1930, p. 88; 200, 1931, p. 101; 214, 1933, p. 281; 232, 1935, p. 117.
(4) Paal et Ubber, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 503.
(5) Paal et Dencks, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 492.
(6) R. H. Horning et E. D. Amstutz, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 707.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les aminoacides non saturés. Synthèse du diméthylamino-4 butyne-2 oïque-1 et du diméthylamino-5 pentyne-2 oique-1, ainsi que des esters correspondants.* Note (*) de MM. **Martin Olomucki** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

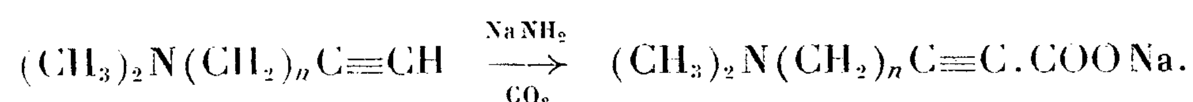
Par action du CO_2 sur les dérivés sodés du diméthylamino-1 propyne-2 et du diméthylamino-1 butyne-3, les aminoacides correspondants ont été préparés avec un rendement de 60-70 %. L'action du chloroformiate d'éthyle sur les mêmes dérivés sodés, à basse température, a conduit aux diméthylamino-4 butyne-2 oate d'éthyle-1 et au diméthylamino-5 pentyne-2 oate d'éthyle-1.

Les aminoacides non saturés ont été peu étudiés jusqu'à présent. Pourtant leur intérêt aussi bien du point de vue chimique que biologique est considérable.

En ce qui concerne les aminoacides acétylénques, l'acide paraaminophénylpropiolique a été préparé déjà en 1882 par Baeyer ([1]). L'amino-2 pentyne-4 oïque et l'amino-2 méthyl-3 pentyne-4 oïque ([2]), ainsi qu'un acide acétylénique diaminé([3]) ont été récemment signalés.

Dans cette Note nous traiterons de la synthèse du diméthylamino-4 butyne-2 oïque-1, $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}C.COOH$, et du diméthylamino-5 pentyne-2 oïque-1, $(CH_3)_2NCH_2CH_2C{\equiv}C.COOH$, ainsi que de la synthèse des esters correspondants. Il s'agit de produits apparentés aux bétaïnes éthyléniques et saturées (crotonobétaïne, butyrobétaïne et autres) qui, comme on le sait, existent à l'état naturel ([4]), ([5]) et ([6]). Il nous semblait particulièrement intéressant de pouvoir par la suite étudier dans cette série les modifications apportées aux propriétés chimiques et physiologiques par la présence dans la molécule d'une liaison multiple.

La synthèse de nos aminoacides a été réalisée par carbonatation du diméthylamino-1 propyne-2 et du diméthylamino-1 butyne-3 :



$$(CH_3)_2N(CH_2)_nC{\equiv}CH \xrightarrow[CO_2]{NaNH_2} (CH_3)_2N(CH_2)_nC{\equiv}C.COONa.$$

Au cours de cette synthèse nous nous sommes heurtés aux difficultés habituelles, inhérentes à l'isolement des aminoacides purs. Le mode opératoire finalement adopté est le suivant :

On ajoute goutte à goutte l'amine acétylénique de départ à une suspension étherée d'amidure de sodium. Après chauffage au reflux afin de chasser l'ammoniac formé, on fait barboter du CO_2 sec pendant quelques heures. On ajoute ensuite de l'eau, décante la couche étherée, dans laquelle on récupère une partie de la matière première. La couche aqueuse est concentrée et neutralisée par l'acide sulfurique vis-à-vis du bleu de bromophénol. Après essorage des sels minéraux formés, on précipite l'aminoacide par addition successive

d'alcool et d'acétone. Le produit est ensuite recristallisé dans l'acide acétique. Le rendement est de 60-70 %.

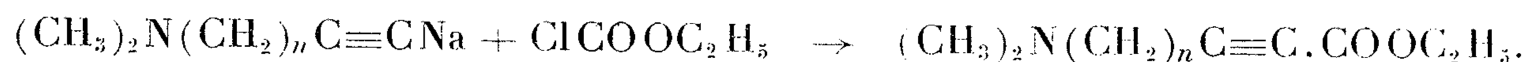
Diméthylamino-4 butyne-2 oïque-1, $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}C.COOH$ (I). — F 220-222° (décomposition). Pour $C_6H_9O_2N$, calculé %, C 56,68; H 7,14; N 11,02; trouvé %, C 57,03; H 7,02; N 10,89. Acidité [7] : 100,1 %; Chlorhydrate : F 127-128°. Pour $C_6H_{10}O_2NCl$, calculé %, C 44,04; H 6,16; N 8,56; Cl 21,66; trouvé %, C 43,92; H 6,32; N 8,52; Cl 21,63. Acidité : 99,7 %.

En présence de nickel de Raney, le composé (I) absorbe deux molécules d'hydrogène en donnant le diméthylamino-4 butanoïque, F 99-100°. Ce dernier fournit un chlorhydrate qui, lui, est connu, et qui fond à 146°, en accord avec la littérature [8].

Diméthylamino-5 pentyne-2 oïque-1, $(CH_3)_2NCH_2CH_2C{\equiv}C.COOH$, (II). — F 200-205° (décomposition). Pour $C_7H_{11}O_2N$, calculé %, C 59,55; H 7,85; N 9,92; trouvé %, C 59,46; H 7,84; N 9,93. Acidité : 100,7 %. Chlorhydrate : F 163° (décomposition). Pour $C_7H_{12}O_2NCl$, calculé %, C 47,33; H 6,81; N 7,89; Cl 19,96; trouvé %, C 47,50; H 6,90; N 7,90; Cl 19,96. Acidité : 100,3 %.

En présence de nickel de Raney, le composé (II) absorbe deux molécules d'hydrogène, en donnant le diméthylamino-5 pentanoïque, très hygroscopique, que nous avons isolé sous forme de monohydrate. F 71-72°.

Nous avons également réussi à réaliser la synthèse directe des aminoesters acétyléniques à partir des amines à fonction acétylénique vraie et du chloroformiate d'éthyle :



$$(CH_3)_2N(CH_2)_nC{\equiv}CNa + ClCOOC_2H_5 \rightarrow (CH_3)_2N(CH_2)_nC{\equiv}C.COOC_2H_5.$$

On ajoute goutte à goutte une solution éthérée de chloroformiate d'éthyle à une suspension éthérée du dérivé sodé de l'amine acétylénique (préparé comme précédemment à l'aide de l'amidure de sodium). Pendant toute la durée de l'opération la température doit être maintenue suffisamment basse (— 40 à — 50°). Le rendement en aminoester est de l'ordre de 25 %.

Diméthylamino-4 butyne-2 oate d'éthyle-1, $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}C.COOC_2H_5$. E_{15} 100°, $n_D^{17,5}$ 1,4520. Pour $C_8H_{13}O_2N$, calculé %, C 61,91; H 8,44; N 9,03; trouvé %, C 61,60; H 8,49; N 9,04. Basicité vis-à-vis du bleu de bromophénol : 99,2 %.

Cet ester a été également obtenu par estérification de l'aminoacide correspondant.

Diméthylamino-5 pentyne-2 oate d'éthyle-1, $(CH_3)_2NCH_2CH_2C{\equiv}C.COOC_2H_5$. $E_{0,3}$ 75°, n_D^{20} 1,4600. Pour $C_9H_{15}O_2N$, calculé %, C 63,88; H 8,94; N 8,28; trouvé %, C 63,57; H 9,26; N 8,13. Basicité : 100,0 %.

Nous poursuivons l'étude de la synthèse, par diverses voies, des aminoacides acétyléniques et de leurs dérivés, ainsi que celle des composés éthyléniques cis et trans correspondants.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) *Ber.*, 15, 1882, p. 2147.

(2) GERSHON, SHAPIRA, MEEK et DITTMER, *ibid*, 76, 1954, p. 3484.

(3) RAPHAEL, *Acetylenic compounds in Organic Synthesis*, *Buteerworth Publ. London*, 1955, p. 91.

(4) LINNEWEH, *Z. Physiol. Chem.*, 175, 1928, p. 91.

(5) KEIL, LINNEWEH et POLLER, *Z. Biol.*, 86, 1927, p. 187.

(6) HOPPE-SEYLER et SCHMIDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1927, p. 69.

(7) Les dosages d'acidité ont été effectués en solution alcoolique en présence de phénolphtaléine.

(8) HARRIES ET DÜVEL, *Lieb. Ann.* 410, 1915, p. 54.

MINÉRALOGIE. — *Influence de la teneur en eau sur la viscosité d'une rétinite, verre ayant la composition chimique d'un granite.* Note de M. **GERMAIN SABATIER**, présentée par M. Charles Mauguin.

On admet depuis longtemps que la mobilité du magma granitique au sein de l'écorce terrestre est considérablement accrue par la dissolution d'éléments volatils, et notamment de l'eau. Mais ce n'est que récemment que des expériences ont permis de reconnaître le phénomène. Des indications indirectes ont été fournies par le diagramme de cristallisation albite-orthose, étudié sous pression d'eau par Bowen et Tuttle (1); H. Saucier (2) a montré, il y a quelques années, qu'une rétinite possédait à 980° C, sous une pression d'eau de 160 bars, une viscosité 200 fois plus petite qu'à sec; le verre tenait alors en solution 1,25 % d'eau. Il était intéressant de reprendre ces essais en opérant à plus forte pression, dans un domaine où la teneur en eau du verre est plus élevée.

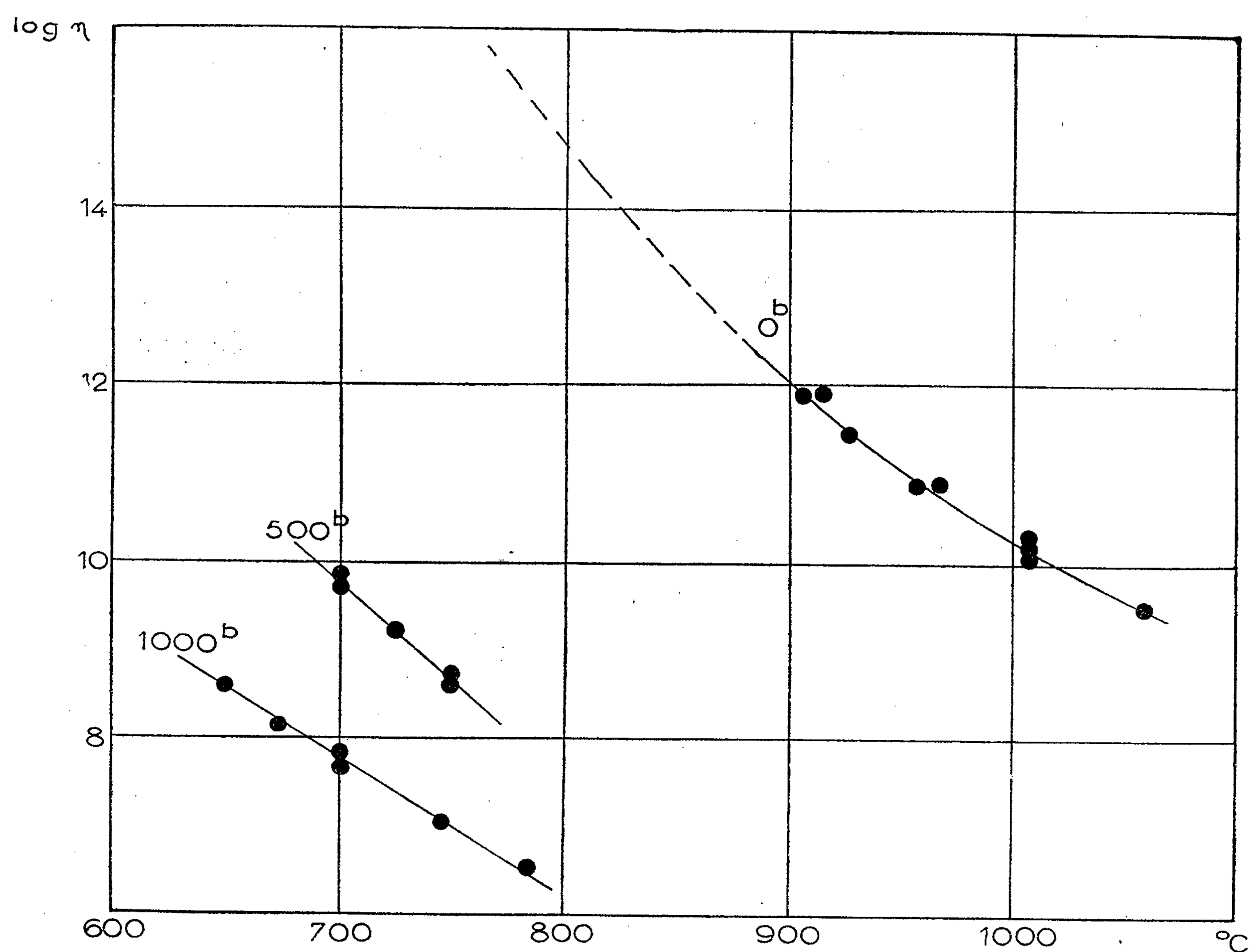
La principale difficulté était d'obtenir simultanément une haute pression et une haute température dans un volume suffisant pour y placer le dispositif de mesure. La réalisation industrielle d'alliages exceptionnellement tenaces à chaud, destinés aux turbines à gaz, nous a fourni des facilités particulières pour la construction de notre autoclave, exécutée au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne. Le corps de l'autoclave, dont le volume intérieur est de 40 cm^3, est percé dans un bloc d'un alliage des Aciéries d'Imphy; les boulons et écrous assurant la fermeture sont en un alliage des Aciéries d'Ugine. L'ensemble peut être chauffé jusqu'à 800° C, avec une pression intérieure de 1000 bars, sans risque de rupture, ni de déformation rapide.

Les expériences ont porté sur une rétinite de Meissen (Saxe) contenant à l'état naturel 70,2 % de silice. De petits cubes, de 3 mm de côté, ont été taillés dans cette roche et soumis dans l'autoclave, d'une part à une pression hydrostatique d'eau, d'autre part à une pression dirigée produite par un poids connu appliqué sur une des faces du cube.

L'autoclave est placé dans un four qui peut pivoter autour d'un axe horizontal, ce qui permet d'appliquer, à volonté, le poids sur le cube.

Les essais sont ainsi conduits : après chauffage jusqu'à la température choisie, la pression étant produite par la simple expansion de l'eau introduite dans l'autoclave, la température est maintenue constante plusieurs heures pour que l'équilibre de dissolution de l'eau dans la roche ait le temps de s'établir. L'autoclave est alors horizontal, et aucun poids n'est appliqué sur le cube.

L'autoclave est ensuite basculé en position verticale, et le cube se déforme, sous l'action du poids, pendant un temps connu. Après retour à l'horizontale, l'ensemble est rapidement refroidi. La viscosité se déduit de l'aplatissement du cube ([3]); un dosage nous donne une valeur approchée de sa teneur en eau à l'équilibre, si l'on néglige les variations qui se produisent au cours du refroidissement, variations limitées par la faible vitesse de diffusion de l'eau dans la roche.



La figure illustre les résultats obtenus. Le logarithme décimal de la viscosité de la roche est représenté, en fonction de la température, pour trois séries d'essais : à sec (teneur en eau nulle), sous 500 bars (teneur

moyenne en eau dans le domaine de température étudié, 5,0 %), sous 1000 bars (6,0 % d'eau). L'effet exercé par ces teneurs en eau relativement faibles est énorme : à 800° C sous une pression de 1000 bars, la viscosité ($1,8.10^6$ P) est environ un milliard de fois plus petite qu'à sec (6.10^{14} P).

L'intérêt d'expériences de ce genre est de nous fournir une idée de l'état physique du magma granitique dans les conditions naturelles. On voit déjà qu'à 800° C et 1000 bars, pression qui correspond à une profondeur de l'ordre de 4 km dans l'écorce terrestre, la viscosité d'un magma saturé d'eau, de même composition chimique que notre rétinite, est voisine de 10^6 P. A 10 km de profondeur, et à la même température, on peut prévoir une viscosité n'excédant pas 10^4 P. Bien que sa viscosité s'exprime par un nombre élevé de poises, un tel milieu est, géologiquement parlant, peu visqueux; sa viscosité est comparable à celle d'une coulée basaltique, et, pour fixer les idées, une bille d'acier de 1 cm de rayon y tomberait, en chute libre, avec une vitesse de plusieurs mètres à l'heure.

(1) *J. Geology*, 58, 1950, p. 497.
(2) *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 75, 1952, p. 43.
(3) G. Sabatier et H. Saucier, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1145.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Actions littorales à l'embouchure de l'Ebre.* Note (*) de Mme **Christiane Duboul-Razavet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'aspect mississipien de l'embouchure de l'Ebre, en dépit de l'existence de vastes cordons littoraux qui limitent le delta vers la mer, correspond à une érosion secondaire des plages voisines du débouché, liée à la violence de houles d'orientations diverses.

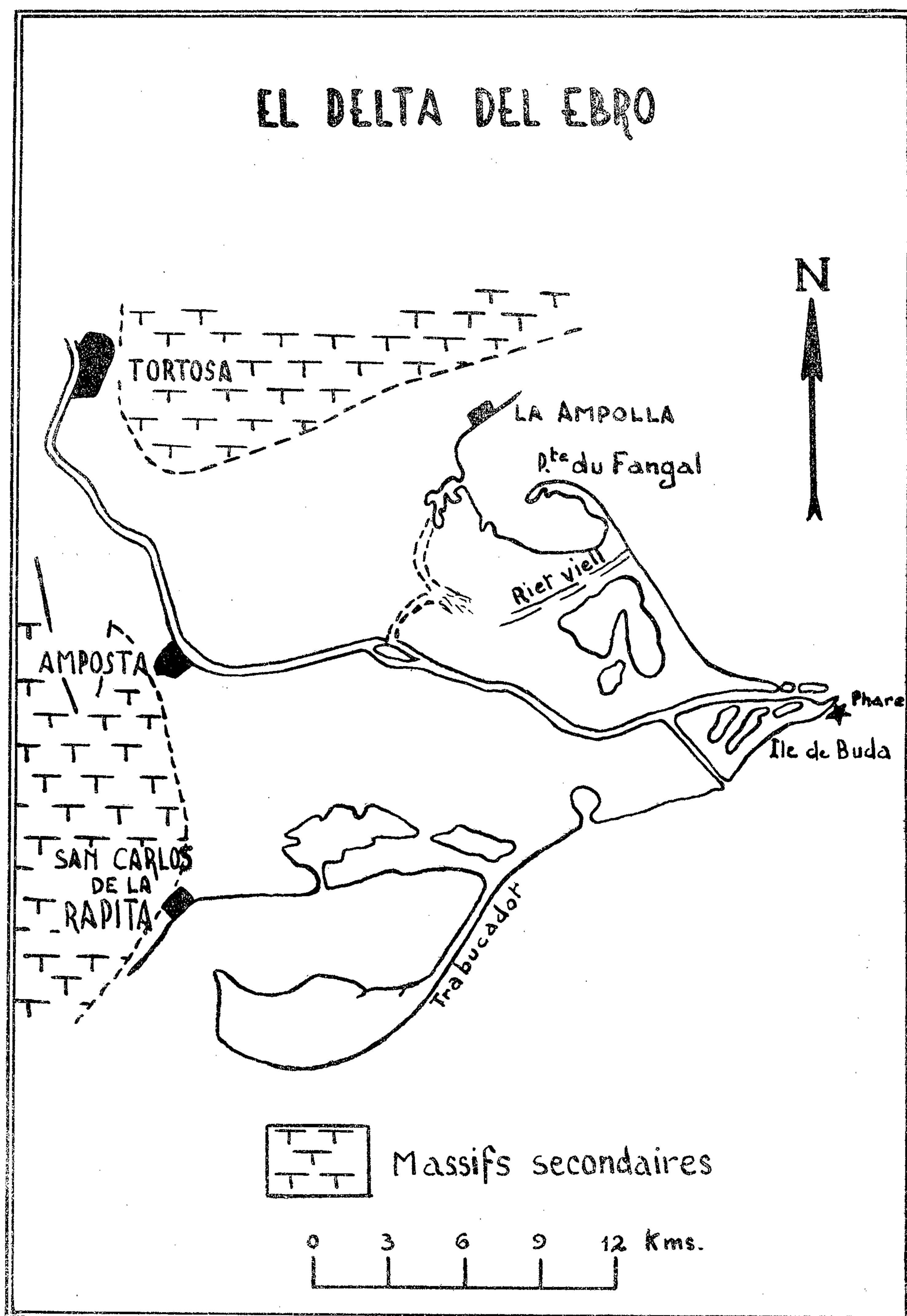
Depuis la région Cantabrique jusqu'en Catalogne, le fleuve Ebre traverse obliquement l'Espagne, entraînant une massive charge sédimentaire évaluée à 100 000 m³ par an.

Elle a permis l'émersion, à une époque géologique récente, d'un vaste delta, de forme trapézoïdale, qui s'accroît encore de nos jours.

A l'heure actuelle, les eaux du fleuve s'écoulent à la mer par un seul chenal de très faible pente, orienté approximativement Ouest-Est. Au voisinage de son embouchure se détache un lit secondaire qui entraîne une petite portion des eaux du fleuve vers le Sud-Est. Mais il n'en fut pas toujours ainsi et l'on peut distinguer, dans la zone septentrionale du delta, les traces d'anciens cours, aujourd'hui atterris et totalement isolés du fleuve.

Dans la zone méridionale du delta, sans doute la plus ancienne, la topo-

graphie primitive semble obscurcie par un colmatage lagunaire notable, ce qui n'exclut pas l'existence possible de vieux chenaux, peut-être aménagés ultérieurement en canaux d'irrigation.



De part et d'autre du débouché s'étendent de vastes cordons littoraux en cours de progression, l'un dirigé vers le Nord, « le Fangar », l'autre

vers le Sud, « le Trabucador », plus important et en évolution plus rapide que le premier.

En bordure du delta les travertins quaternaires, qui longent la côte, subissent une érosion notable.

A son embouchure, de chaque côté du lit principal, s'étendent en mer des avancées sableuses d'aspect mississipien.

Cette disposition résulte en réalité d'une curieuse évolution régressive du versant marin du débouché, érosion qui disparaît très vite au Nord et au Sud, en s'éloignant du chenal.

Ce mécanisme paradoxal semble lié à la violence des phénomènes littoraux sur une fraction de rivage particulièrement exposée aux houles d'origines diverses.

Les levés topographiques, effectués à différentes époques, montrent avec éloquence l'amincissement progressif du versant Nord du museau deltaïque et le recul corrélatif du versant Sud du débouché.

Les vents du Nord et du Nord-Ouest, « portants » pour les grèves septentrionales de l'embouchure, déterminent des houles courtes et irrégulières qui provoquent une submersion de la basse plage suivie d'érosion (naissance de contre-courants de fond compensateurs dirigés vers le large). Le recul est tel que, depuis quelques années, la mer atteint les dunes qui longent le chenal et entaille ses berges où, par les brèches ainsi créées, apparaissent successivement des embouchures latérales. Ces dernières ont tendance, sous l'action des effets dispersifs, à s'agrandir et elles engloutiront la rive gauche du fleuve à plus ou moins brève échéance.

Par contre, mistral et tramontane soufflant de terre pour les rivages méridionaux de l'embouchure, n'entraînent d'effet érosif qu'à la pointe extrême du grau, où la rive Nord, envahie par les eaux, reste impuissante à la protéger contre les attaques des houles très obliques.

Les vents du large, fréquents au printemps et en automne, sont « portants » pour toutes les rives maritimes du débouché qui se trouvent submergées; l'île de Buda elle-même disparaît sous les eaux et les effets dispersifs provoquent un affouillement généralisé des pentes sous-marines voisines et un recul de la pointe deltaïque. Le phare de Buda, construit il y a quelques années sur la rive droite, à l'intérieur des terres, se trouve, aujourd'hui, entouré par la mer; en outre, l'élévation du niveau marin tend à refouler vers l'amont les eaux turbides du fleuve. Elles s'écoulent, alors, vers le Nord, par les débouchés latéraux, abandonnant sur les grèves voisines leur charge sédimentaire qui, sous la poussée des houles obliques, cheminent vers la pointe du Fangar.

Ces divers phénomènes n'autorisent pas la formation de flèches littorales, en dépit de transferts notables. Seule, la formation de la barre,

sous forme de haut fond raccordé à la rive droite de l'embouchure, se maintient grâce à l'intervention des houles obliques de Sud-Est.

L'évolution actuelle de l'embouchure principale de l'Ebre explique, toutes choses égales d'ailleurs, comment, en dépit d'un apport alluvionnaire massif, la violence des effets dispersifs et des transferts provoque une érosion qui masque, localement, l'importance de la charge sédimentaire.

Cette érosion cessera lorsque les rivages auront acquis une topographie telle que les profils de pente adjacents soient en équilibre avec les conditions hydrodynamiques du milieu.

(*) Séance du 27 février 1956.

GÉOPHYSIQUE. — *Trou soufflant radioactif au sommet du Puy-de-Dôme.* Note de MM. **Hubert Garrigue** et **Albert Perrin**, présentée par M. Charles Maurain.

Trou de 10 cm de diamètre formé naturellement dans la couche de neige, débitant de l'air chaud (+ 3°C), radioactif (400 à 800.10^{-16} curie/cm^3).

On observe le 10 février 1956, sur la croûte de neige, au voisinage du sommet du Puy-de-Dôme (altitude 1465 m), la formation d'un trou circulaire à bord saillant, d'un diamètre de 10 cm environ. Ce trou est en relation avec le sol sous-jacent, les environs immédiats sont couverts par une couche de neige plus ou moins glacée, couvrant elle-même une sous-couche à demi-cristallisée par fusion et sublimation, laissant un espace libre jusqu'au sol, de 10 à 30 cm de hauteur. L'épaisseur de la couche de neige et de la sous-couche est de 20 à 30 cm. Le trou représente donc l'orifice central d'une sorte de voûte, plus ou moins étanche, coiffant une surface de sol dénudé, de 2 à 4 m^2. Par ce trou se dégage de l'air dont la température, remarquablement constante à une fraction de degré près pendant plusieurs jours consécutifs, est de l'ordre de + 3°C. La vitesse de dégagement, diminuant lorsque la température ambiante se réchauffe, est de l'ordre de 0,5 m/sec pour le diamètre de 10 cm.

On a mesuré la radioactivité de l'air ainsi dégagé, on a enregistré sa température. Voici, avec les températures ambiantes et les vents, les résultats obtenus (*voir* tableau).

On observe quelques fois, pour la température de l'air dégagé, un « décrochement » de courte durée, brusque : c'est un abaissement irrégulier jusqu'à + 1° C, le 21 février 1956 vers 12 h, jusqu'à + 2° C, au cours de la journée du 24. Cela survient malgré une élévation générale de la température ambiante. On peut donc l'attribuer aux remous provoqués par le vent, dont la direction a changé (secteur Sud).

Date.	Température de l'air dégagé (°C).	Température ambiante.	Vents.		Radioactivité de l'air dégagé (curie/cm³).
10 février 1956....	0	—21 à —27	NE	25 m/s	400.10^{-16}
11 »	+1	—20 à —23	NE	20 »	400 »
12 »	+3	—14 à —22	ENE à N	15 »	600 »
13 »	+3,5	—11 à —20	NW à WNW	28 »	—
14 »	+3,5	—12 à —18	E à NNW	8 »	650 »
15 »	+3,5	—12 à —17	NW à NNW	12 »	700 »
16 »	+3,5	—5 à —13	NW calme		—
19 »	+4	15 à —19	NNW	12 »	450 »
21 »	+4	7 à —16	SE à S	10 »	
23 »	+3	—2 à —10	calme		800 »
24 »	+3	—1 à —10	S	10 »	600 »
25 »	+3	—1 à — 6	E à NE	9	—

Remarquons que les teneurs en radon de l'air contenu dans les vastes souterrains de la tour du sommet du Puy-de-Dôme sont de l'ordre de 300.10^{-16} curie/cm³ à la même époque; cette valeur est en accord avec les résultats des premières mesures effectuées en 1952 (¹). Remarquons, d'autre part, qu'en été, ces teneurs tombent au voisinage de zéro, tandis que le puits artificiel au pied du Puy-de-Dôme (au hameau de « La Font de l'Arbre ») souffle alors de l'air très frais (+ 7° C) de teneur $1.200.10^{-16}$ curie/cm³ (²).

On peut donc tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

L'air du trou de neige doit provenir de fissures relativement profondes, probablement très anciennes et partiellement comblées par des matériaux poreux apportés par l'érosion. Mais il se pourrait également qu'il provienne, après avoir traversé la couche superficielle, d'importantes galeries souterraines de l'époque gallo-romaine ou d'une époque plus récente.

En outre, de façon générale, cette méthode permet de connaître s'il existe des anomalies dans la teneur du sous-sol profond, en minéraux radioactifs.

(¹) *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 801.
(²) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1272.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Lentibulariacées. Développement de l'albumen chez les* Pinguicula. Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'origine monosporique du sac embryonnaire, la présence simultanée et constante, niée auparavant, d'haustoriums micropylaires et chalaziens chez les *Pinguicula*, démontrent l'homogénéité embryologique des Lentibulariacées. Ces faits, comme les données de l'embryogénie, confirment les liens étroits qui unissent cette famille à celles qui se groupent autour des Scrofulariacées.

Ce sont les recherches de K. A. H. Stolt (¹) sur l'embryologie des Lenti-

bulariacées qui nous ont permis d'avoir, pour la première fois, d'utiles renseignements sur la formation du sac embryonnaire et sur le développement de l'albumen chez les *Pinguicula*. Les espèces qu'il a étudiées sont le *P. alpina* L. et le *P. vulgaris* L., mais c'est à la deuxième espèce surtout que se rapportent visiblement ses descriptions. Il y détermine, de façon très précise, comment se forme le sac embryonnaire à partir de la cellule mère et quelles sont les premières divisions de l'albumen. Il conclut à l'absence d'un haustorium micropylaire chez le *P. vulgaris*, à l'absence de tout haustorium chez le *P. alpina*. Je me suis adressé à des représentants du *P. alpina* L. et du *P. leptoceras* Rchb. que certains auteurs considèrent comme une simple variété du *P. vulgaris*.

a. Origine du sac embryonnaire chez le P. leptoceras. — Une archéspore sous-épidermique (*fig.* 1 et 2) subit directement une méiose au cours de laquelle elle donne deux (*fig.* 3), puis quatre (*fig.* 5 et 7) macrospores superposées. Bien que, dans les diverses cellules de la tétrade macrosporique, le noyau puisse présenter une certaine augmentation de volume, c'est en définitive, semble-t-il, la macrospore chalazienne qui est toujours fonctionnelle. Il s'organise un sac embryonnaire du type normal, renfermant une oosphère, deux synergides, trois antipodes et deux noyaux polaires (*fig.* 8).

b. Développement de l'albumen chez le P. alpina. — Le sac embryonnaire, au moment de la fécondation, ne présente que des vestiges des antipodes; les noyaux polaires sont encore séparés (*fig.* 10). La première division de l'albumen isole une cellule chalazienne et une cellule micropylaire (*fig.* 12), qui se cloisonnent longitudinalement (*fig.* 13 et 14), donnant naissance à deux étages bicellulaires. Dans l'un et l'autre, des parois transversales, situées sensiblement à un même niveau, isolent, à chacune des extrémités du sac embryonnaire, deux initiales d'un haustorium chalazien et deux initiales d'un haustorium micropylaire; les deux étages intermédiaires sont à l'origine de l'albumen proprement dit (*fig.* 15 et 16). L'haustorium chalazien, très actif, digère les cellules du tégument et de la sorte atteint même, sur certains points, l'assise externe (*fig.* 17). L'haustorium micropylaire, remarquable par les dimensions des noyaux, plus que par celles des cellules (*fig.* 19) accroît lentement son volume et ses noyaux s'hypertrophient peu à peu. A son contact, les cellules de l'albumen proprement dit prennent des caractères spéciaux : comme les haustoriums, elles fixent fortement les colorants et, dans les graines âgées, on observe, superposés à l'haustorium micropylaire, trois à quatre étages de ces éléments.

c. Développement de l'albumen chez le P. leptoceras. — Le développement de l'albumen est identique à celui du *P. alpina*; il se différencie également, dans cette espèce, un haustorium à chacune des extrémités de l'albumen. L'haustorium micropylaire jeune est figuré en 21; dans des coupes de

graines plus âgées, il devient plus volumineux et il est surmonté de cellules à caractère haustorial provenant de l'albumen proprement dit.

Cette étude permet de démontrer que le sac embryonnaire des *Pinguicula* est monosporique, comme il l'est chez les *Utricularia*. Elle confirme les travaux de Stolt, relatifs aux premières divisions de l'albumen; cependant,

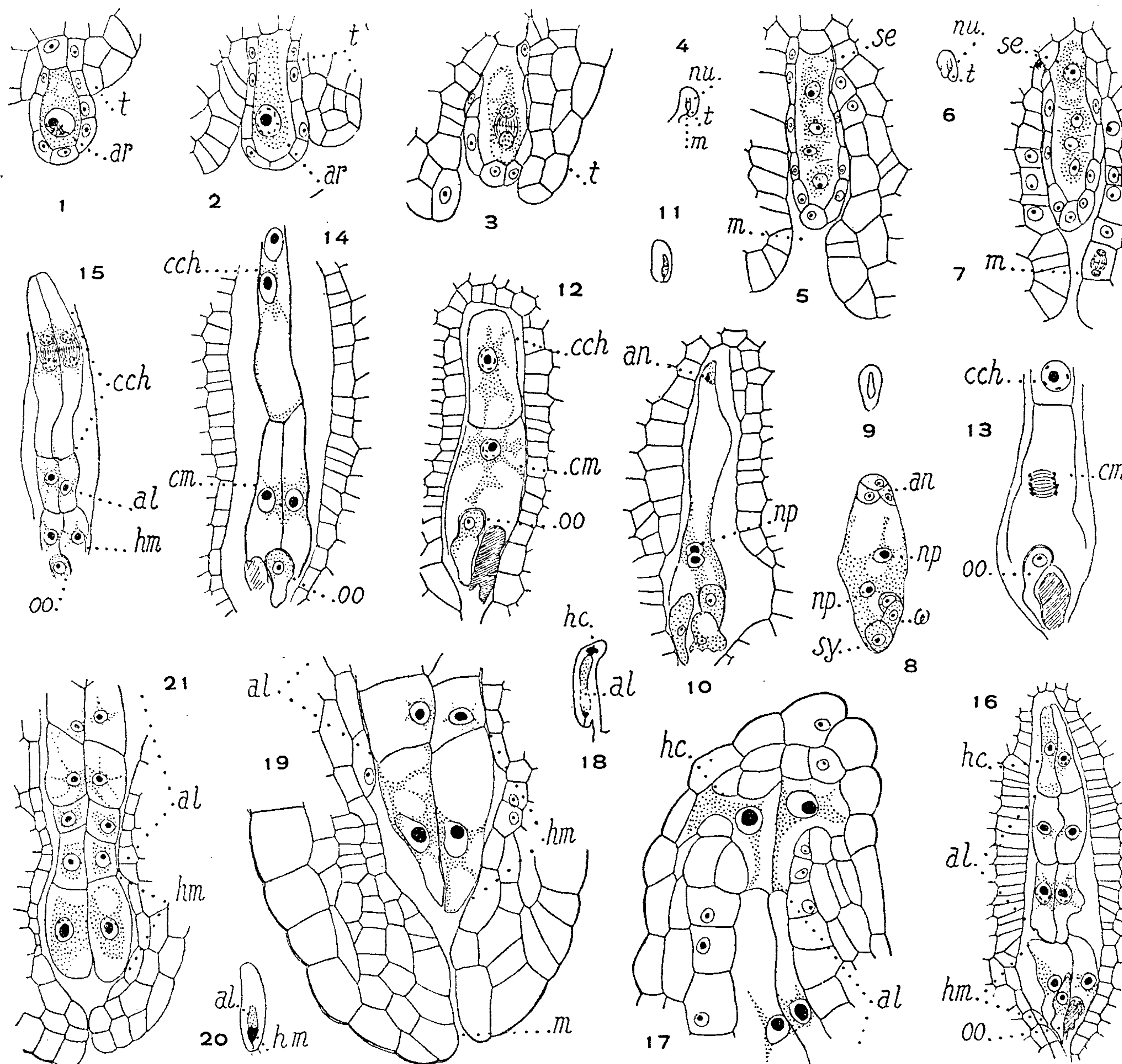


Fig. 1 à 8 et fig. 21. Le sac embryonnaire et l'albumen du *Pinguicula leptoceras* Rchb. — Les détails des figures 3 et 5 sont tirés des ovules schématisés en 4 et 6. Fig. 9 à 20. Le sac embryonnaire et l'albumen du *Pinguicula alpina* L. — Les détails des figures 10, 17 et 19 sont tirés des ovules et des graines schématisés en 11, 18 et 20. *t*, tégument ovulaire; *ar*, archéspore; *nu*, nucelle; *m*, micropyle; *se*, macrospore fonctionnelle; *an*, antipode; *np*, noyau polaire; ω, oosphère; *sy*, synergide; *cch*, cellule chalazienne et *cm*, cellule micropylaire isolées lors du premier cloisonnement de l'albumen; *oo*, oospore; *al*, albumen proprement dit; *hc*, haustorium chalazien; *hm*, haustérium micropylaire; G = 370; 35 pour les figures 4, 6, 11, 18 et 20.

dans les espèces que j'ai étudiées, j'ai toujours observé une division longitudinale de la cellule micropylaire, isolée lors du premier cloisonnement de l'albumen, tandis que Stolt admet qu'elle est plus souvent transversale

chez le *P. vulgaris*. J'ai démontré que, contrairement à ce que pensait Stolt, le *P. alpina* présente un haustorium micropylaire et un haustorium chalazien, tout comme le *P. leptoceras*; il est possible que cet auteur n'ait pas disposé d'échantillons assez âgés pour en constater l'existence chez le *P. alpina*; il est probable que le *P. vulgaris*, qu'il a étudié, est également pourvu d'un haustorium micropylaire dont la présence a pu lui échapper pour les mêmes raisons.

Ces résultats ont un réel intérêt pour la systématique, car ils confirment qu'il y a toujours des formations haustoriales chez les Lentibulariacées qui, de ce fait et également en raison de leurs caractères embryogéniques (²), peuvent être définitivement considérées comme une famille très proche des Scrofulariacées (³).

(*) Séance du 27 février 1956.

(¹) *Svensk bot Tidskr.*, 30, 1936, p. 690-696.

(²) P. Crété, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1063.

(³) M. le Professeur J. Offner et le chef de culture du Jardin alpin du Lautaret, M. Ruffier-Lanche, ont bien voulu se charger de récolter et de me faire parvenir les échantillons qui m'ont servi à étudier l'embryologie des *Pinguicula*.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Virescence spontanée chez* Dipsacus silvestris *Mill. et virescence induite expérimentalement chez* Zinnia elegans *L.*. Note (*) de M. **François Grossin**, transmise par M. Robert Courrier.

Comparaison des modifications des diagrammes accompagnant les phénomènes de virescence spontanés chez *Dipsacus silvestris* ou induits expérimentalement par l'action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique chez *Zinnia elegans*.

La récolte d'un pied de *Dipsacus* dont tous les capitules étaient entièrement virescents (phénomène spontané) nous a permis de faire un certain nombre d'observations sur les modifications du diagramme normal. Les différentes pièces florales étaient devenues charnues et transformées en feuilles, les paléoles avaient perdu leur consistance coriacée qui confère normalement aux capitules leur aspect hirsute caractéristique; les capitules étaient aplatis. Les fleurs virescentes présentaient une série d'anomalies représentées dans les diagrammes ci-contre. Ces anomalies n'affectaient ni le calicule ni le périanthe, mais seulement le gynécée et l'androcée, témoignant d'une continuation de l'activité méristématique de l'apex floral qui tendait à retrouver un caractère végétatif.

Nous classerons en trois catégories les principales anomalies :

a. Simple ouverture de l'ovaire avec stérilisation;

b. Disparition complète de l'ovaire avec conservation des étamines ou transformation de celles-ci en feuilles. Notons que dans ces deux cas, la corolle était entièrement foliarisée.

c. Les étamines étant conservées, l'ovaire était remplacé par un bouquet de petites feuilles opposées décussées de façon régulière ou disposées plus ou moins irrégulièrement; le centre de la fleur était occupé par un sommet végétatif; dans ce cas, la corolle demeurait pétaloïde.

Il faut noter : 1° que les sépales ont manifesté la même sensibilité que le gynécée à l'agent inconnu qui a provoqué la virescence; 2° que les étamines et les pétales ont paru plus résistants que le gynécée à la même action perturbatrice.

On voit sur le diagramme 2 que l'action stérilisante n'a pas été assez puissante pour faire disparaître totalement la trace des étamines et qu'elle a conduit à une fleur unisexuée mâle à gynécée vestigial. L'analyse des modalités de la virescence nous permet donc de retrouver ici deux phénomènes : le premier est une résonance déjà remarquée [P. Gavaudan et G. Debraux ([1])] entre les propriétés du calice et du gynécée qui atteste l'existence probable de phénomènes physiologiques périodiques intervenant dans la genèse de la fleur; le second est une sensibilité différente du gynécée et de l'androcée à la virescence, déjà observée à diverses reprises [P. Gavaudan et G. Debraux ([2]), M. Astié ([3])].

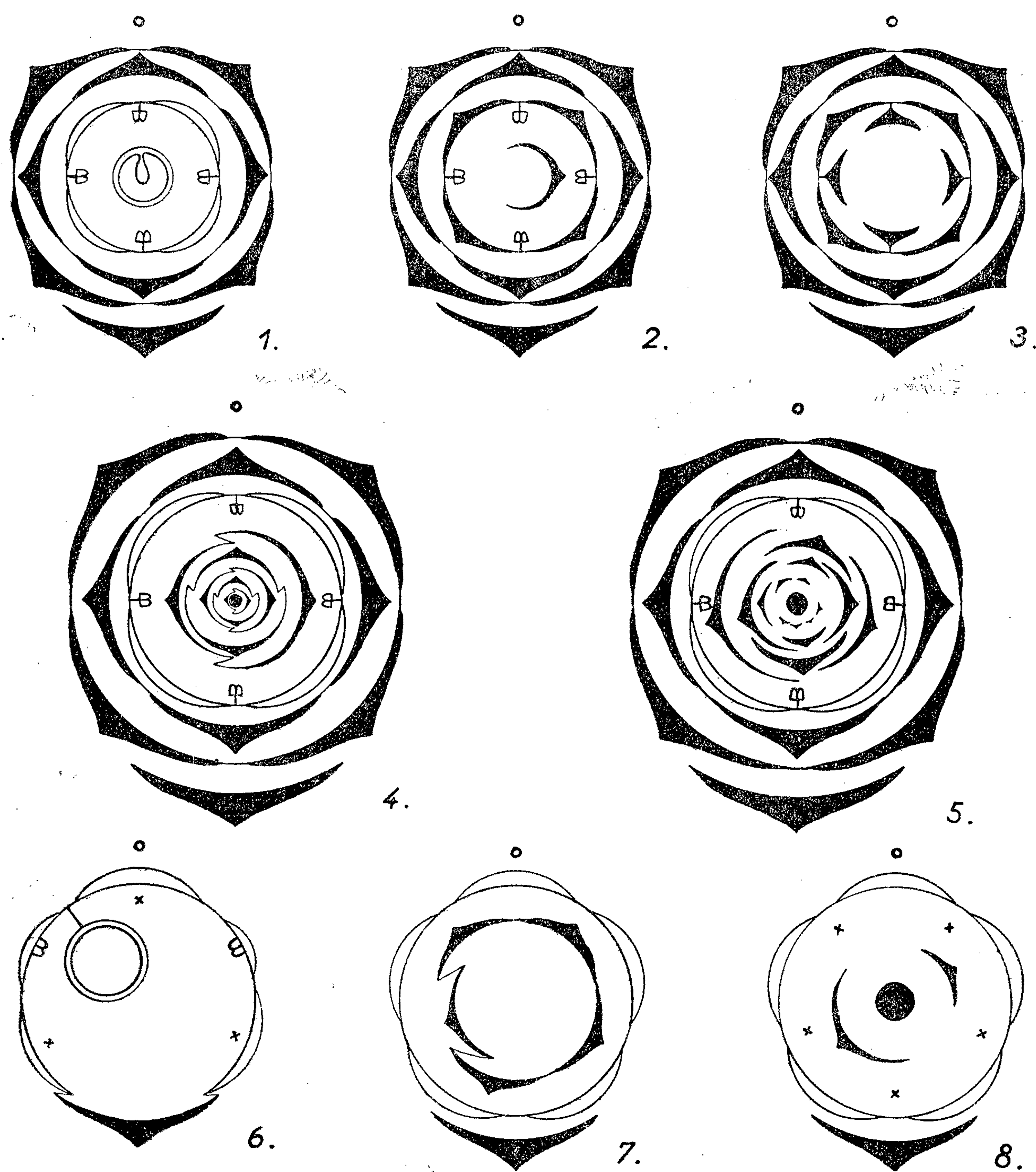
D'autre part, nous avons observé diverses anomalies chez *Zinnia elegans* après traitement par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique. Les capitules normaux comprennent, comme on le sait, des fleurons périphériques à lame étalée et des fleurs tubuleuses internes. Dans les capitules modifiés, plus allongés que les normaux, les corolles des fleurons périphériques sont devenues tubuleuses, alors que les corolles des fleurs centrales ont pris un aspect découpé. Il est évident que l'action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique est différente selon l'âge du méristème floral.

La stérilisation des fleurs s'effectuait par transformation des étamines ou des carpelles en pièces foliaires, ou par disparition des unes ou des autres sans qu'on ait pu observer ici une résistance plus grande des étamines. Mais notons que nos observations ont porté sur des fleurons d'âge différent.

Dans la zone apicale du capitule où les modifications étaient les plus accusées, nous avons observé des soudures de verticilles différents et des soudures florales constituant des fleurs polymères. Enfin, au centre des fleurs stériles, à la place du carpelle, nous avons souvent observé un sommet végétatif.

Les modalités de la virescence ne sont pas toujours identiques dans la tératologie spontanée du *Dipsacus* et dans l'expérience sur le *Zinnia*; il ressort cependant que la comparaison répétée de cas analogues finira

par assurer une multiplicité de matériaux d'un grand intérêt; on peut en effet espérer parvenir à classer des modes de régression ou de diffé-



Dans tous les diagrammes, les pièces virescentes sont en noir.

Fig. 1 à 5. — *Dipsacus silvestris* Mill.

1. Fleur normale (il est rappelé que le diagramme normal comporte un calice et un calicule, normalement verts); 2-3. Les pièces sexuelles sont foliarisées; 4-5. L'ovaire est remplacé par un bourgeon.

Fig. 6, 7 et 8. — *Zinnia elegans* L.

6. Soudure des pièces des différents verticilles (bractée, corolle, étamine, carpelle); 7. Les étamines sont foliarisées, l'ovaire est avorté; 8. Les carpelles foliarisés entourent un apex méristématique.

renciation des pièces florales et à en dégager la signification du point de vue de la physiologie sexuelle. Nos efforts se porteront en conséquence sur

les relations entre les actions expérimentales et la chronologie de l'organogénèse sexuelle, compte tenu de la position systématique et de la constitution génétique.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1660.

(2) Recherches inédites sur *Tropæolum majus*, dont M. Gavaudan et Mlle Debraux nous ont autorisé à faire état ici.

(3) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 407.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Formation spontanée et expérimentale de staminodes chez* Saponaria officinalis *L.* Note (*) de Mlle **Monique Astie**, présentée par M. Robert Courrier.

Les staminodes de *Saponaria officinalis* L. var. *flore pleno* présentent des caractères permettant de les considérer comme des feuilles diplophylles; on induit expérimentalement leur formation chez les plantes à fleurs simples par action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.

Nos observations ont porté sur les fleurs de *Saponaria officinalis* L. var. *flore pleno* et sur celles de la même espèce à fleurs simples traitées par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique. Nous avons déjà montré (1), d'une part, que les fleurs de *Saponaria officinalis* L. à fleurs pleines permettaient d'observer tous les passages entre sépales et carpelles, pétales et étamines, et, d'autre part, que l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique provoquait des anomalies comparables chez les fleurs simples. Cette Note est consacrée aux staminodes, nous réservons l'étude des carpelles à un travail ultérieur.

Avant de décrire les staminodes, nous rappellerons la structure du pétale de Saponaire. Il présente un onglet, un limbe entier et deux languettes ligulaires à leur point d'union. Les coupes sériées nous ont montré qu'une lame dorsale et une lame ventrale se détachent de chaque côté de la nervure médiane (*fig.* 1) jusqu'au niveau du limbe et qu'il s'agit donc d'une feuille diplophylle.

1. *Staminodes de* Saponaria officinalis *L. var.* flore pleno. — Les staminodes présentent des caractères qui permettent de les considérer comme des feuilles diplophylles. La figure 2 représente le début de la transformation en staminode dont le premier indice est une hypertrophie de la couche épidermique de l'une des marges de la lame ventrale du pétale. La figure 3 représente un stade de sexualisation plus poussé où l'une des marges de la lame ventrale était entièrement fertile. La paroi externe du sac pollinique était formée d'une couche de cellules épidermiques hypertrophiées; la cavité contenant les grains de pollen était limitée par une

assise de cellules qui portaient des formations encore cellulosiques mais analogues aux éléments, lignifiés, de l'assise mécanique d'une étamine normale; cependant cette assise était continue et la déhiscence était impossible; le liber des faisceaux libéro-ligneux de la partie stérile de la lame ventrale était tourné vers l'intérieur, celui de la lame dorsale étant tourné vers

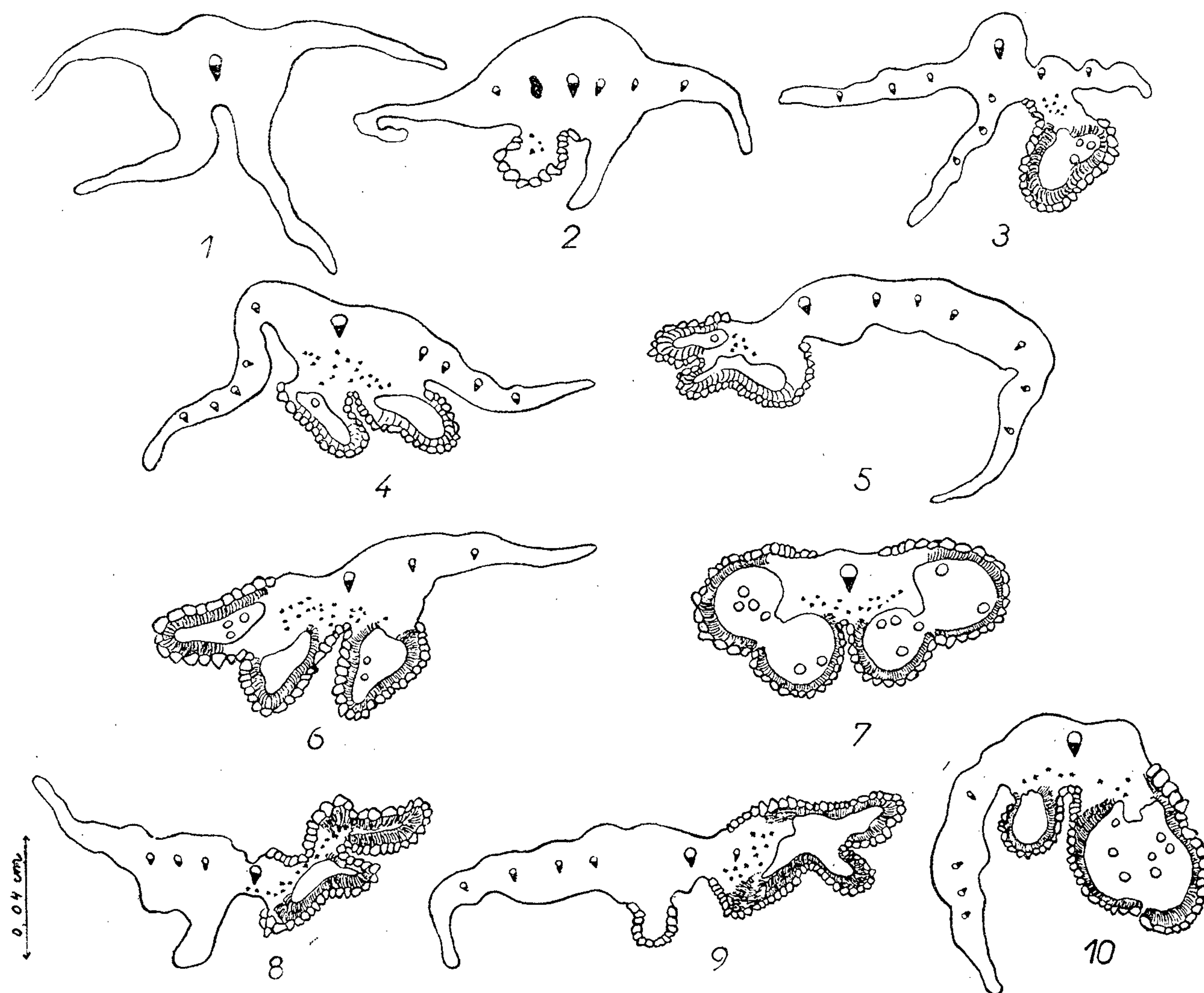


Fig. 1 à 10. — *Saponaria officinalis* L.
1, pétale normal; 4 à 6, staminodes de fleurs pleines; 7, étamine normale;
8 à 10, staminodes de fleurs simples traitées par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.
Les points noirs dans le parenchyme représentent des oursins d'oxalate de calcium.

l'extérieur. Nous avons observé tous les termes de passage entre ces premiers types de staminodes et l'étamine normale : les deux marges de la lame ventrale étaient fertiles, une marge de la lame ventrale et la marge correspondante de la lame dorsale étaient fertiles formant deux sacs polliniques ou une demi-anthère; dans d'autres cas, les deux marges de la lame ventrale et une marge de la lame dorsale étaient fertiles (trois sacs polliniques) (*fig.* 4, 5 et 6); il n'existait jamais de *stomium*. Dans la lame dorsale de tous ces staminodes, on retrouvait toujours le gros faisceau médian correspondant à celui de l'étamine normale (*fig.* 7), à côté de faisceaux libéro-ligneux plus ou moins développés.

Nous établissons ainsi les homologies entre une feuille diplophylle d'une part, le pétale et l'étamine de Saponaire d'autre part : les deux paires de sacs polliniques prennent naissance au niveau des languettes ligulaires et des deux marges de la partie basale du pétale correspondant respectivement aux lames dorsale et ventrale de la feuille diplophylle.

Nos conclusions relatives à l'origine de certaines étamines à partir de la feuille diplophylle s'accordent donc avec celles de L. J. Celakowsky (*Dictamnus albus* L.) ([2]), et de M. Molliard (*Torilis Anthriscus* Gmel. et *Sinapis arvensis* L.) ([3]) qui ont étudié des transformations analogues.

2. *Staminodes des fleurs de* Saponaria officinalis *L. traitées par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.* — Les staminodes induits par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique étaient identiques aux staminodes des fleurs pleines (*fig.* 8) ou n'en différaient que par la présence d'un *stomium* (*fig.* 9 et 10).

L'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique provoque la régression de l'étamine vers un type de pièce diplophylle, phénomène analogue à la régression spontanée observée dans les fleurs doubles. L'agent chimique induit donc une perturbation physiologique analogue à celle engendrée par la mutation qui est à la base de l'existence de la variété *flore pleno*.

Cependant l'androcée traité par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique ne s'enrichit pas en éléments surnuméraires contrairement au gynécée; il est par ailleurs plus résistant à l'action morphogène de la substance formative comme nous l'avons précédemment signalé ([1]).

(*) Séance du 27 février 1956.

([1]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 407.

([2]) *Pringsh. Jahrb. wiss. Bot.*, **11**, 1878, p. 124-174.

([3]) *Rev. gén. Bot.*, 8, 1896, p. 273-284.

GÉNÉTIQUE. — *Quelques caractéristiques des souches obtenues à partir de* Neurospora tetrasperma *soumis à l'action de l'acide indol-β-acétique.* Note de M. **François Nysterakis**, présentée par M. Roger Heim.

Des différences morphologiques et microscopiques sont données pour huit souches cultivées dans du moût de bière, leur croissance linéaire et pondérale, ainsi que les caractéristiques des courbes, diffèrent considérablement; moins en général dans les autres milieux. L'obtention de souches fertiles par croisement, uniquement dans le moût, et d'autres souches incompatibles par croisement, est signalée.

La désignation réelle des souches étant longue, elle est remplacée ici par un chiffre suivi de F pour les auto-fertiles et de S pour les auto-stériles. La souche sauvage, dont elles dérivent ([1]), porte la lettre T. Tous les milieux sont solidifiés par 2 % de gélose. L'extrait de farine complète (variété Étoile de Choisy) et le milieu de Westergaard (1947) sans biotine, contien-

nent 3 % de glucose. Du fait de la rareté ou de l'absence de thallospores sur certaines souches et de leur croissance inégale, nous avons dû ensemencer des filaments âgés de dix jours. La croissance linéaire a été établie dans des tubes de 40 cm × 13 mm et à 23° C, la croissance pondérale dans des tubes de 20 cm × 25 mm à 25° C.

Les caractéristiques des courbes de croissance en fonction du temps et des conditions culturales, diffèrent fortement d'une souche à l'autre. Par exemple, dans le moût : pour 4.S, temps de latence 6 h, et vitesse maxima 3ᵉ et 4ᵉ jour; pour 7.S, 24 h et 6ᵉ jour, respectivement. Pour dégager l'essentiel, nous indiquerons pour le moment la croissance linéaire moyenne établie le jour où chaque souche vient d'atteindre l'autre extrémité du tube et sans tenir compte du temps de latence. Pour plus de renseignements les poids secs sont donnés à deux dates pour les cultures dans le moût, à une seule, faute de place, pour les cultures dans les autres milieux où d'ailleurs ils se modifient, faiblement en général, après le 10ᵉ jour. Dans le tableau sont groupés quelques-uns des caractères acquis. Les photos complétant les données nous dispensent de commentaires.

Croissance et particularités des souches de N. tetrasperma *cultivées dans différents milieux.*

	Milieux : moût.			Westergaard.		Farine de blé.				
		PS mg								
Souches.	mm/24 h.	10ᵉ jour.	30ᵉ jour.	mm/24 h.	PS mg 30ᵉ jour.	mm/24 h.	PS mg 30ᵉ jour.	Couleur des cultures.	Thallospores.	Ébauches péri-thèces.
T...	5,5	300	590	5	95	5,7	73	ivoire	abondant	fertiles
1.F...	5,3	322	655	5	98	4,7	76	brun	»	»
2.F...	4	520	870	–	49	4,5	85	» clair	»	»
3.S...	5	413	595	5	80	4,3	77	» foncé	moins »	210 μ
4.S...	4,3	186	390	4,7	88	5	76	rose	peu »	80 μ
5.S...	3	206	362	2	30	2,5	25	» pâle	très rares	70 μ
6.S...	4,7	315	328	4	77	4	81	rose		»
7.S...	2,3	151	260	4,7	80	4,7	72	»	presque	50 μ
8.S...	–	75	125	–	20	–	27	±blanc	inexistant	30 μ

Chaque nombre donne la moyenne de cinq cultures. Les rapports établis ont été retrouvés, avec une bonne conformité, lors de quatre répétitions. Les caractéristiques morphologiques et microscopiques mentionnées concernent des cultures, dans farine, maintenues dans des étuves vitrées. La présente classification reste néanmoins inchangée, sous d'autres conditions culturales, en dépit des faibles modifications de teinte, dimension ou nombre.

Outre les différences indiquées qui séparent du T nos souches auto-

fertiles, elles donnent aussi un nombre relativement élevé de spores qui avortent, d'asques indurés ou qui dégénèrent. Nous ajouterons enfin que les souches S, confrontées entre elles, sous toutes les combinaisons possibles, restent stériles par croisement sans pour autant être toutes du même sexe.

Certaines se montrent auto-fertiles par croisement (leurs périthèces étant différemment répartis avec les fertiles) sur les trois milieux :

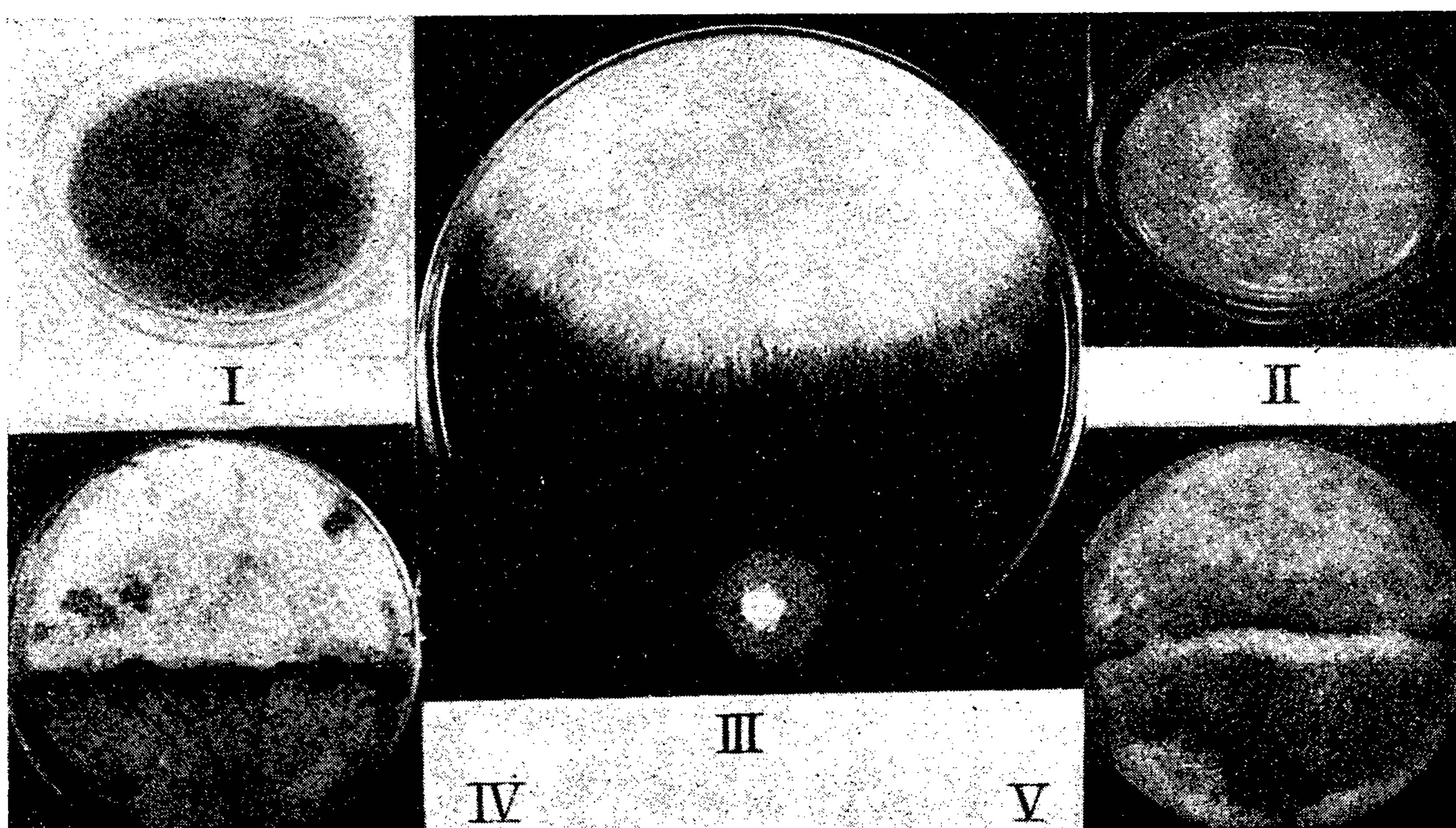


Fig. I et II : souches T et 6.S cultivées dans le milieu synthétique liquide; fig. III : T (en haut) et 4.S (en bas), 40 h après leur ensemencement dans du moût gélosé; fig. IV : périthèces fertiles sur 3.S (en bas), 1.F (en haut); fig. V : périthèces fertiles sur 6.S (en bas), 1.F (en haut).

figure 4; d'autres uniquement sur moût : figure 5; le reste se comporte « comme neutre », exemple 8.S. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point et sur d'autres. Dès à présent, les faits ci-dessus montrent que par l'action d'un métabolite essentiel des végétaux on obtient d'amples modifications morphologiques et physiologiques analogues à celles observées chez les champignons lors des mutations naturelles ou provoquées par d'autres procédés.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1331.

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence de l'activation des hormones thyroïdiennes* in vitro *par leur action sur la respiration des tissus, sans temps de latence.* Note de M[lle] **Eliane Le Breton** et M. **Le Van Hung**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La thyroxine et la triiodothyronine sécrétées par la thyroïde sont inactives sur les oxydations des tissus *in vitro*. En ajoutant au milieu du coenzyme A (CoA) on obtient sans délai l'augmentation de respiration des coupes de rein. Il y aurait formation rapide des dérivés acétiques des hormones; les esters tri et tétraiodothyronacétyl-Co A formés augmenteraient les oxydations cellulaires par un mécanisme à l'étude.

Les hormones thyroïdiennes n'augmentent pas la respiration des tissus *in vitro* lorsqu'elles sont ajoutées au milieu, et nécessitent un temps de latence pour manifester leur action sur les oxydations *in vivo*.

En 1955, R. Pitt-Rivers et O. Thibault ont montré que les acides tri et tétraiodothyronacétiques sont immédiatement actifs sur les oxydations *in vitro* et *in vivo* et ont conclu à la formation de ces dérivés dans les tissus; cette conclusion appuyée sur les observations de O. Thibault ([3]) trouve un très sérieux appui dans les récentes expériences de J. Roche et Coll. ([4]), ([5]). Ces faits posent une série de problèmes sur les modalités de l'obtention périphérique des dérivés actifs, sur le mécanisme de leur intervention dans les phénomènes d'oxydations.

En 1952, Le Van Hung et Delost ([6]) ont constaté que l'ingestion au Rat, durant quelques jours, de 100 mg d'acide *p*. aminobenzoïque (P. A. B.) inhibe la sécrétion de la glande thyroïde, alors que l'acétyl-P. A. B. est sans action. Nous avons pensé que la mobilisation du coenzyme A par le système acétylant le P. A. B., inhiberait l'utilisation périphérique des hormones, d'où mise au repos des cellules sécrétrices et goitre. Nous avons fait des expériences de types divers pour vérifier cette hypothèse de l'intervention du CoA dans la chaîne des réactions; nous résumerons ici les résultats concernant l'augmentation de la respiration des tissus *in vitro* lorsqu'on ajoute du CoA aux hormones thyroïdiennes inactives.

Technique. — La respiration des tissus est étudiée sur les coupes de rein de Rat (épaisseur 0,3 à 0,4 mm au maximum), obtenues très rapidement par l'appareil de Stadie Rigg. Les animaux, éthyroïdés depuis 2 à 4 semaines, ont été conservés à 20° C et ont jeûné 12 h avant le sacrifice. Les consommations d'oxygène par la technique classique de Warburg ont été mesurées durant 1 h et rapportées au milligramme d'azote total. L'estimation de celui-ci est précise et simple, on transvase pour minéralisation le contenu des fioles dans les microkjeldahl. Nous avons utilisé comme milieu liquide, soit le milieu de tyrode de Ullrich et Whitehorn [*voir* ([2])] *avec ou sans glucose*, soit le tampon

phosphate isotonique de pH 7,4. Nous avons travaillé soit en atmosphère d'oxygène pur selon la méthode classique, soit dans l'air pour faire varier le niveau des oxydations et voir si, de ce fait, les résultats étaient modifiés. Les hormones sont utilisées à la concentration de 10^{-6} dans le milieu. Le CoA est introduit dans la panse latérale : 100 μg dans 0,1 cm^3. Pour maintenir le rH favorable à l'action du CoA on introduit dans toutes les fioles, y compris les fioles témoins, 0,05 cm^3 d'une solution de cystéine 0,1 mol. Toutes les solutions sont préparées au moment de l'emploi; chaque expérience comporte des témoins permettant d'estimer l'action de la cystéine, de la cystéine + CoA, de la cystéine + hormones thyroïdiennes et de comparer avec les résultats obtenus en ajoutant cystéine + CoA + hormones thyroïdiennes.

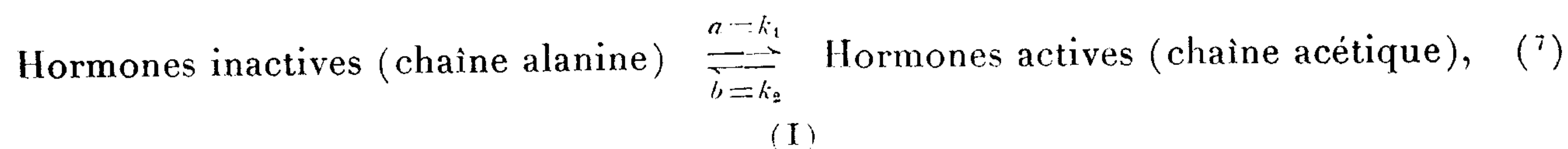
Résultats. — 1° En atmosphère d'*air* et en absence de glucose nous avons retrouvé l'augmentation de la respiration des coupes de rein sous l'influence des dérivés acétiques des hormones ([1]), ([2]), elle atteint ici, avec la triiodothyronine, 82 % pour une période d'une heure; 2° l'adjonction des hormones, quelles que soient les conditions expérimentales (O_2 ou air, tampon phosphate, tyrode glucosé ou non) reste sans effet sur le Qo_2. La présence de cystéine augmente légèrement la respiration (10 à 15 %), ce phénomène garde la même ampleur en présence de thyroxine ou de triiodothyronine.

3° En l'absence d'hormones, l'adjonction de CoA ne modifie pas le Qo_2 obtenu en présence de cystéine.

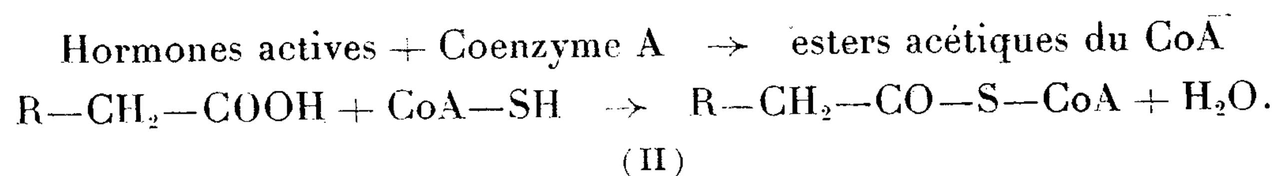
4° En présence de CoA (et cystéine) la thyroxine et la triiodothyronine *augmentent toujours la respiration* des coupes de rein dans toutes les conditions expérimentales énoncées ci-dessus. Le Qo_2 est plus élevé, par rapport aux témoins complets sans CoA, de 40 à 50 %. Le pourcentage étant du même ordre de grandeur, que le niveau des oxydations soit bas (air et pas de glucose) ou élevé (O_2 pur et glucose), il s'ensuit que rapporté au mg d'azote du tissu *l'extra oxygène consommé*, du fait de l'action des hormones + CoA, est d'autant plus grand que les conditions réalisées favorisent les processus d'oxydation.

Discussion. — Comment expliquer l'action immédiate sur les oxydations cellulaires des hormones thyroïdiennes en présence de CoA ? Il faut admettre qu'un grand excès du coenzyme rend possible leur transformation rapide en dérivés acétiques.

Selon nous, on aurait les deux réactions « couplées » suivantes :



$$\text{Hormones inactives (chaîne alanine)} \underset{b=k_2}{\overset{a=k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Hormones actives (chaîne acétique)}, \quad ([7]) \qquad \text{(I)}$$



$$\text{Hormones actives} + \text{Coenzyme A} \rightarrow \text{esters acétiques du CoA}$$
$$R{-}CH_2{-}COOH + CoA{-}SH \rightarrow R{-}CH_2{-}CO{-}S{-}CoA + H_2O. \qquad \text{(II)}$$

La constante de vitesse k_1 de la réaction I dans le sens a est très faible par rapport à k_2, mais en présence d'un excès de CoA qui soustrait les formes actives au fur et à mesure de leur apparition, l'équilibre se trouve déplacé, la formation des dérivés acétiques des hormones accélérée. C'est en tant qu'esters du CoA que ceux-ci interviendraient dans les oxydations cellulaires pour en augmenter le niveau. Telle est l'hypothèse à laquelle nous ont conduits les expériences résumées ici. Dans une prochaine publication nous exposerons des recherches venant étayer cette conception.

Conclusion. — En présence d'un excès de CoA, la thyroxine et la triiodothyronine augmentent, sans temps de latence, la respiration des coupes de tissu *in vitro*. La transformation des hormones en leurs dérivés acétiques serait accélérée par suite de l'acétylation immédiate du coenzyme. Les esters tri-et tétraiodothyronacétyl-CoA seraient en fait responsables de l'augmentation des oxydations par un mécanisme que nous nous efforçons de préciser.

(1) R. Pitt-Rivers et O. Thibault, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 668.

(2) O. Thibault et R. Pitt-Rivers, *Lancet*, 1955, p. 285 et *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 880.

(3) O. Thibault, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 877.

(4) J. Roche, R. Michel et J. Tata, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 642 et 1038.

(5) J. Roche, R. Michel, P. Jouan et W. Wolf, *Comptes rendus*. **241**, 1955, p. 1880.

(6) Le Van Hung et P. Delost, *Arch. Sc. Physiol.*, 6, 1952, p. 381.

(7) Cette réaction globale comprend, bien entendu, désamination oxydative ou (transamination) et décarboxylation.

PHYSIOLOGIE. — *Influence du glucoside de désoxycorticostérone sur l'halotropisme de la jeune Anguille (civelle) et sa résistance aux eaux de mer sursalées.* Note de MM. **Maurice Fontaine** et **René Motais**, présentée par M. Paul Portier.

L'administration, aux doses indiquées, de glucoside de désoxycorticostérone (percortène) à de jeunes Anguilles (civelles) aux stades précisés ci-dessous entraîne une réduction de l'halotropisme négatif et une résistance accrue aux solutions salines hypertoniques.

L'action de certains corticostéroïdes sur le métabolisme hydrominéral et sur le comportement des Mammifères vis-à-vis de l'eau et des sels ayant été bien mis en évidence, nous avons cherché quelle pouvait être l'action du glucoside de désoxycorticostérone hydrosoluble (percortène) sur l'halotropisme négatif et la résistance aux fortes salinités des jeunes Anguilles ou civelles. Celles-ci capturées à la fin de l'hiver dans les estuaires alors qu'elles commencent leur migration anadrome étaient gardées quelques jours ou quelques semaines en eau douce et leur halotropisme était étudié

selon le protocole précédemment décrit ([1]) qui consiste essentiellement à offrir à des civelles, soit initialement en eau douce, soit initialement en eau de mer à 34 ‰, la possibilité de se diriger vers l'un de ces deux milieux. Dans les conditions physiologiques normales, la grande majorité des civelles est halotropique négative. Nous avons comparé le comportement, à des températures variant de 15 à 17° selon les expériences, de lots (de 30 à 50 individus) de civelles témoins, de civelles ayant reçu 4 à 5 h avant l'expérience une injection de percortène hydrosoluble (0,01 cm³ correspondant à 50 μg de glucoside de désoxycorticostérone) de civelles recevant le même volume du solvant du percortène.

Alors que les civelles témoins sont retrouvées à la fin de l'expérience en eau douce dans la proportion de 90 à 97 % (trois expériences), celles injectées du solvant dans la proportion de 87 à 97 % (quatre expériences), les civelles injectées de percortène ne sont retrouvées que dans la proportion de 50 à 77 % (huit expériences). L'injection de percortène entraîne donc une régression de l'halotropisme négatif qui caractérise la jeune anguille à ce stade et cette action a été observée sur des animaux à des stades compris entre V B et VI A IV_3 ([2]).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Rice et Richter, Soulairac, Braun Menendez et Brandt ([3]) qui constatent que, chez le Rat, des injections d'acétate de désoxycorticostérone entraînent une augmentation de leur appétit spécifique pour le chlorure de sodium puisque nous trouvons ici sous l'action du glucoside de désoxycorticostérone une diminution de la tendance spontanée des civelles à quitter le milieu marin.

D'autre part, sous certaines conditions qui seront précisées par l'un de nous et relatives notamment au stade des civelles utilisées ([4]), on peut mettre en évidence une action protectrice de l'hormone vis-à-vis des fortes salinités qui entraînent la mort.

Par exemple, des civelles aux stades VI A IV_3 et VI B sont réparties en trois lots, l'un témoin dans l'eau douce, l'autre immergé dans de l'eau douce additionnée de 0,75 cm³ de percortène (7,5 mg de glucoside de désoxycorticostérone par litre), l'autre immergé dans l'eau additionnée du même volume de solvant seul. Après 45 h dans ces divers milieux, ces trois lots sont transportés dans l'eau de mer concentrée à 37 ‰ : les civelles témoins et celles dans un bain additionné de solvant présentent une mortalité de 50 % après 4 h 30 mn, alors que la mortalité des civelles traitées au percortène n'atteint que 12 %. C'est seulement après 7 h 30 mn de séjour en eau sursalée que la mortalité de ce dernier lot atteint 50 %.

Des expériences dans lesquelles le percortène et le solvant étaient administrés par injections à la dose de 0,01 cm³ par individu ont révélé aussi une action protectrice de l'hormone.

Cette action de la désoxycorticostérone suggère que des fluctuations

d'activité de l'interrénal puissent jouer un rôle dans le comportement et l'euryhalinité des Téléostéens migrateurs. Rappelons d'ailleurs que l'un de nous a montré antérieurement en collaboration avec J. Hatey ([5]) les variations importantes de certains corticostéroïdes sanguins chez le Saumon au moment de la smoltification, c'est-à-dire lors d'une transformation précédant la migration eau douce-eau de mer. Ces variations reflètent probablement des fluctuations d'activité fonctionnelle de l'interrénal qui interviennent vraisemblablement dans les mécanismes physiologiques entraînant ou permettant le passage d'eau douce en eau salée ([6]).

([1]) O. CALLAMAND, *Ann. Inst. Océanographique*, 1943, **21**, p. 361-440.
([2]) Selon la nomenclature adoptée par A. STRUBBERG, *Med. fra Kom. for Havund. S. Fisk.*, **4**, n° 3, 1913, p. 1-11.
([3]) K. K. RICE et C. P. RICHTER, *Endocrinology*, **33**, 1943, p. 106; A. SOULAIRAC, *Bull. Soc. Zool.*, **68**, 1943, p. 39-41; E. BRAUN MENENDEZ, *Amer. J. Physiol.*, **163**, 1950, p. 701; E. BRAUN MENENDEZ et P. BRANDT, *Rev. Soc. Argent. Biol.*, **28**, 1952, p. 15-23.
([4]) R. MOTAIS, à paraître au *Bulletin de l'Institut Océanographique de Monaco.*
([5]) M. FONTAINE et J. HATEY, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 319.
([6]) Rappelons en effet que le « smolt » est plus euryhalin que le « parr ».

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *A propos d'une activité rythmique transitoirement enregistrée dans la formation réticulée mésencéphalique et susceptible de représenter l'expression électroencéphalographique de la trace mnémonique.* Note (*) de MM. **Naosaburo Yoshii**, **Philippe Pruvot** et **Henri Gastaut**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Quatre chats ont été munis d'électrodes à demeure vissées dans le crâne ou insérées dans le thalamus (noyau ventral antérieur et centre médian de Luys) et dans la formation réticulée du tronc cérébral. Ils ont été utilisés quotidiennement pendant deux mois pour étudier la réponse électroencéphalographique conditionnée à un son continu lorsqu'on utilise comme stimulus inconditionnel des éclairs de lumière répétés plusieurs fois par seconde.

Après plusieurs répétitions des deux stimuli couplés, il est apparu que le son continu, d'abord indifférent, devenait capable de modifier l'ensemble de l'électrogenèse cérébrale, en provoquant d'abord un potentiel évoqué suivi d'une désynchronisation, en provoquant ensuite une réponse itérative à la fréquence des éclairs inconditionnels. De telles constatations ne faisaient que confirmer les résultats déjà observés par Morrell et Jasper ([1]) et Morrell, Naquet et Gastaut ([2]) sur le cortex; toutefois nous avons pu mettre en évidence deux faits nouveaux et particulièrement intéressants grâce à l'utilisation d'électrodes sous-corticales :

1° La réponse itérative conditionnée apparaît dans les structures sous-corticales, notamment dans la formation réticulée mésencéphalique, bien avant d'apparaître sur le cortex; elle y est au surplus beaucoup plus ample et elle y persiste beaucoup plus longtemps. Le phénomène considéré par Morrell comme transitoire et inconstant sur le cortex semble donc beaucoup plus durable et significatif dans les structures sous-corticales.

2° La réponse itérative ne survient pas seulement pendant l'application du stimulus inconditionnel mais en dehors de lui et constitue alors un phénomène spontané pouvant être considéré comme la manifestation électrographique élémentaire d'un processus de mémorisation. Ce phénomène nous ayant paru particulièrement important nous l'avons étudié de la façon suivante :

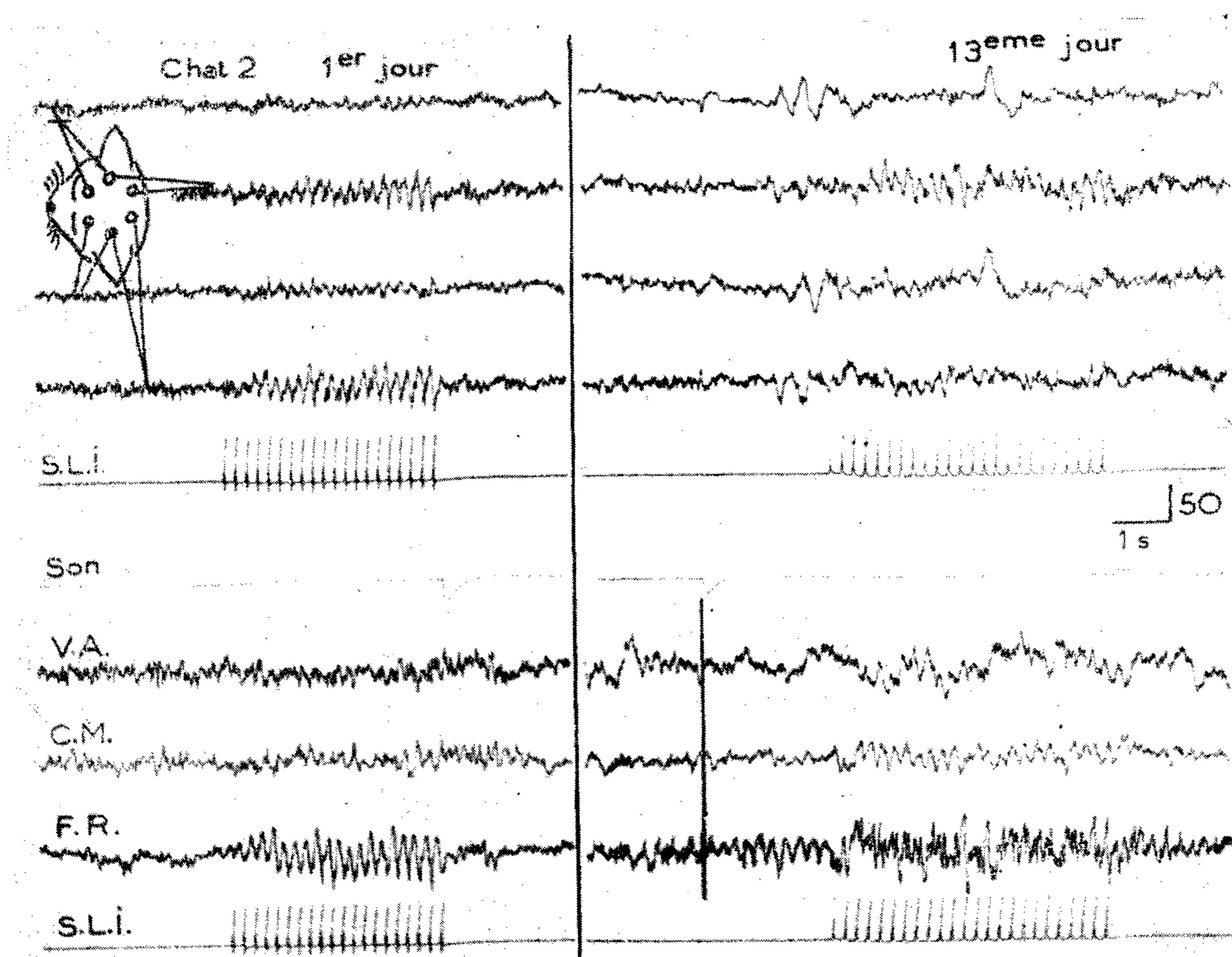


Fig. 1. — Les quatre premiers tracés enregistrent l'activité corticale dans les régions fronto-temporales et temporo-occipitales; les deux tracés suivants enregistrent le stimulus inconditionnel (éclairs rythmiques) et le stimulus conditionnel (son continu); les trois suivants enregistrent le noyau ventral antérieur (VA) et le centre médian (CM) du thalamus, enfin la formation réticulée (FR;) le dernier tracé (SLI) enregistre à nouveau les éclairs de lumière.

Au premier jour de la série expérimentale le son (stimulus conditionnel) est encore sans effet et l'on n'observe que la réponse inconditionnée sous la forme d'un « entraînement » des rythmes occipitaux et réticulaires à la fréquence des éclairs stimulateurs.

Le 13e jour le son fait apparaître immédiatement une réponse conditionnée très nette sous la forme d'un rythme à la même fréquence que les éclairs stimulateurs, localisé dans la formation réticulée.

— Chez trois animaux, nous avons utilisé comme stimulus inconditionnel des éclairs lumineux répétés cinq fois par seconde pendant 5 s. Au bout de quelques jours, nous avons vu apparaître dans la formation réticulée (et accessoirement dans le noyau central médian du thalamus) des bouffées spontanées d'ondes à 5 c/s. Au début, ces bouffées étaient rares, peu amples, mêlées à des rythmes de fréquence différente et présentaient elles-mêmes une fréquence relativement variable (5 ± 1 c/s). Après quelques jours, elles étaient devenues plus amples, plus durables (quelques secondes à plus d'une minute), plus nombreuses et de fréquence identique à celle des éclairs stimulateurs (5 c/s).

— Le rythme en question apparaissait dès que l'animal était placé dans les conditions habituelles d'expérimentation (c'est-à-dire pendu dans

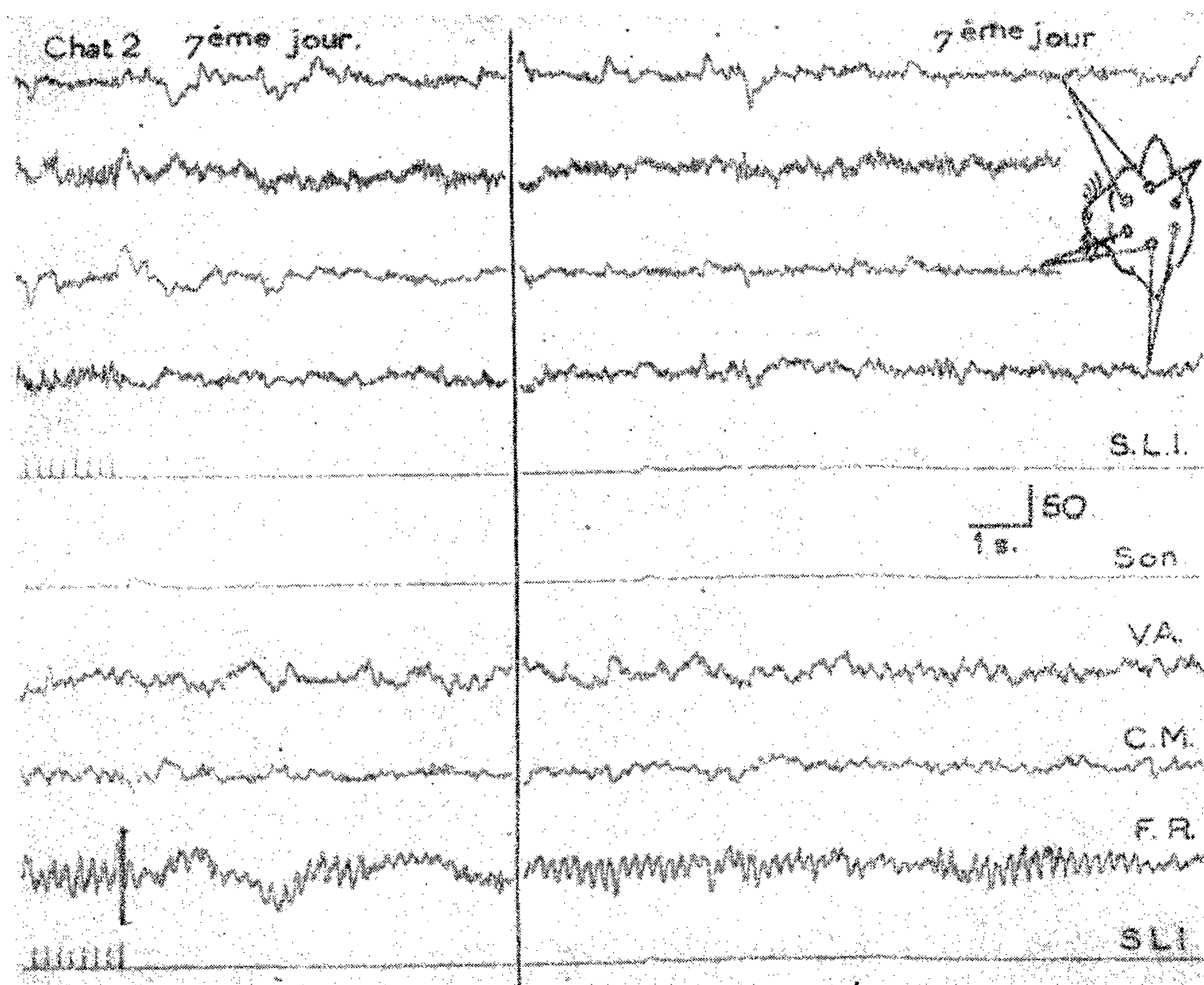


Fig. 2. — Le 7e jour était apparu le rythme spontané à la fréquence des éclairs stimulateurs : d'abord (à gauche) sous la forme d'une post-décharge réticulée (FR.) persistant longtemps après la réponse inconditionnelle; ensuite (à droite) sous la forme d'un rythme indépendant, disposé en bouffées fusiformes (mêmes dérivations).

un hamac dans une cage Faraday obscurcie). Nous avons donc changé les conditions d'enregistrement et transporté un chat hors de son hamac, dans une pièce neutre, bien éclairé. Dans ces conditions, le rythme à 5 c/s

n'est pas retrouvé. Il réapparaît progressivement lorsque le chat est replacé dans son hamac dans la chambre d'expérimentation.

— Nous avons alors changé la fréquence de la stimulation et utilisé des éclairs répétés dix fois par seconde. Au bout d'un jour seulement, il apparut dans la formation réticulée une ébauche de rythme à 10 c/s qui entrait en compétition avec le rythme à 5 c/s. Quelques jours plus tard ce rythme était devenu dominant sous la forme de bouffées de grande amplitude.

Nous croyons important d'insister sur le fait que ces rythmes spontanés respectant la fréquence des éclairs stimulateurs ne surviennent que dans les formations sous-corticales et principalement dans la formation réticulée du tronc cérébral; leur apparition sur le cortex occipital est exceptionnelle et revêt la forme de bouffées concomitantes de celles enregistrées dans le tronc cérébral ([3]). Il est aussi important de remarquer que ces rythmes spontanés sont les mêmes qui surviennent pendant l'application du stimulus conditionnel et qui constituent alors la réponse conditionnée.

Comme le conditionnement représente un élément fondamental de l'apprentissage et que — dans nos conditions expérimentales tout au moins — le phénomène électrographique conditionné est élaboré à partir d'un rythme spontané à la fréquence du stimulus inconditionnel, nous croyons possible de supposer que l'apprentissage dépend lui-même d'une trace mnémonique dont l'expression électroencéphalographique est justement représentée par cette activité rythmique occupant la formation réticulée du tronc cérébral.

(*) Séance du 27 février 1956.

([1]) *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 7, n° 3, 1955, p. 461.

([2]) En préparation.

([3]) C'est sans doute pourquoi ces rythmes ont seulement été entrevus sur le cortex par Livanov ([4]) et Ulett ([5]).

([4]) M. Livanov, T. Korolkova et G. Frenkel, *Revue de l'A. N. S. Pavlov*, 1, n° 4, 1951.

([5]) Discussion de l'article ([1]) de Morrel et Jasper, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 7, n° 3, 1955, p. 461.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'organisation régionale de l'Hydre d'eau douce et les capacités morphogénétiques de l'animal. I. Les modalités de la régénération à partir des différentes régions de la colonne gastrique.* Note de Mlle **Xénia Kolenkine**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'étude de la régénération aux différents niveaux de la colonne met en évidence des variations qualitatives du pouvoir régénérateur le long de l'axe antéro-postérieur. Ainsi les niveaux inférieurs de la colonne de l'Hydre adulte se trouvent différenciés dans la voie du bourgeonnement, d'où perte de tout pouvoir régénérateur, ou ralentissement des processus de la régénération.

Les travaux devenus classiques de C. M. Child et de ses élèves ont mis en évidence l'existence d'un gradient « physiologique » le long de l'axe antéro-postérieur de différents Hydrozoaires et en particulier de l'Hydre d'eau douce. Peut-on penser que, lorsqu'on parcourt la colonne dans le sens apico-basal, la différenciation régionale soit uniquement définie par un ralentissement progressif des différents processus dynamiques ? Dans un travail antérieur [1], j'ai pu constater, en analysant l'incorporation de substances marquées, que les régions à absorption maxima ne sont pas les mêmes suivant la nature du feuillet se trouvant en contact direct avec la substance alimentaire. Les variations régionales dépendent, dans ce cas, des propriétés physiologiques propres à chacun des deux types tissulaires.

Les conclusions de Child s'appuient également sur l'observation de différences graduées dans la vitesse de régénération. Or, si l'on considère la distribution des processus morphogénétiques dans l'Hydre, on constate que la base de la colonne est caractérisée par la formation des bourgeons. Cette aptitude particulière correspondrait, d'après Child, à une modification limitée du gradient intervenant à un niveau déterminé. Dans cette perspective, le degré d'indépendance atteint par la zone de bourgeonnement mérite d'être précisé. C'est ce que j'ai tenté d'accomplir en réexaminant les capacités régénératives propres aux diverses parties du corps. C'est ainsi que, par des sections transversales, la colonne a été subdivisée soit en deux, soit en quatre fragments égaux.

Seule, la moitié supérieure de la colonne répond, de façon constante, à la section par la mise en jeu d'un processus régénérateur complet. Dans les conditions de température du laboratoire (19-20° en moyenne), la différenciation, aux deux pôles du fragment, des régions orale et pédieuse s'effectue, en général, entre 30 et 48 h après section. Les ébauches tentaculaires apparaissent toajours en nombre d'emblée important, souvent supérieur à 10. La différenciation anatomique est suivie d'une croissance très rapide, de telle sorte que, dès le troisième jour après section, le régénérat atteint une certaine taille qui, ensuite, n'augmentera plus que très lentement. Mais l'individualité ainsi constituée ne devient capable de bourgeonner qu'après avoir atteint sa taille normale, c'est-à-dire 15 à 18 jours après section.

Par contre, dans l'évolution de la moitié inférieure de la colonne gastrique, on observe deux modalités :

a. Dans certains cas, le fragment isolé constitue une masse arrondie, aux dépens de laquelle se différencient des bourgeons : le premier bourgeon peut apparaître soit très rapidement, 24 à 48 h après section, soit après une période de latence variant entre 3 et 5 jours. Il se forme ainsi deux à quatre bourgeons suivant la taille du fragment isolé. Ce dernier fournit le matériel nécessaire au développement des bourgeons, de sorte qu'il s'en

trouve considérablement amoindri et finit par disparaître, en donnant ainsi naissance à plusieurs individualités indépendantes.

b. Dans d'autres cas, la régénération s'établit, mais elle est alors caractérisée par un ralentissement des différents processus régénérateurs, ce ralentissement étant limité à certains stades ou à certains aspects, ou s'étendant à l'ensemble du processus. Dans ce dernier cas, la différenciation orale non seulement s'effectue avec un léger retard, de quelques heures à 24 h, par rapport à celle qui se produit à partir du niveau supérieur, mais le nombre de tentacules se différenciant d'emblée apparaît très réduit (une à deux ébauches tentaculaires au maximum). Cette différenciation, limitée à une très faible partie des tissus, est suivie de la formation d'une région orale réduite, pourvue d'une très courte colonne sous-orale; ce territoire de régénération est souvent séparé par une légère constriction du reste du fragment, dont l'aspect ne s'est pas modifié à la suite de la section. Aux dépens de ces tissus, qui ne paraissent donc pas atteints par le processus régénérateur, se différencie parfois, dès le troisième jour après section, un bourgeon.

L'évolution ultérieure comporte une croissance relativement lente, d'abord limitée à une région sous-orale, puis s'étendant à l'ensemble du fragment, de telle sorte que la zone des « tissus anciens » se trouve progressivement incorporée dans la nouvelle individualité. Mais cette dernière ne se trouve pas toujours reconstituée de façon complète : en effet la différenciation pédieuse, qui s'effectue en général très tardivement (7 à 15 jours après section), peut même faire entièrement défaut dans certains cas.

En résumé, la colonne gastrique apparaît subdivisée en deux régions douées de capacités morphogénétiques différentes : une région supérieure sous-orale, et une zone basale de bourgeonnement. La première reconstitue toujours rapidement, après section, une individualité complète. La deuxième présente une différenciation en direction blastogénétique, qui continue, malgré la section, à se manifester par la formation de bourgeons. Cette région reste cependant capable de régénération : mais celle-ci se produit alors avec des vitesses très variables suivant les individus, mais souvent plus lentement que pour la moitié supérieure, justifiant par là les conclusions de C. M. Child. Même dans ce cas, on remarquera que, d'une part, ce ralentissement du pouvoir régénérateur apparaît en relation avec la différenciation d'un bourgeon qui s'opère simultanément aux dépens du même fragment, que, d'autre part, la régénération pédieuse en est très souvent absente.

Cette dernière observation, en particulier, s'interprète fort mal si l'on veut admettre que la permanence d'un gradient unique prolonge dans le fragment régénérant la structure de l'animal dont il est issu et apporte

les premiers déterminants de son évolution : il paraît, au contraire, indispensable d'admettre l'existence, dans la région basale, d'une détermination qualitativement différente et douée d'une certaine stabilité propre. Dans ces conditions, la lenteur particulière de la régénération peut y apparaître, soit comme le fait d'une compétition avec l'activité blastogénétique, soit comme l'expression du retard entraîné dans cette région par la nécessité d'une reconversion préalable à la régénération proprement dite.

Les observations précédentes ne permettent évidemment pas de nier l'existence, au long de la colonne de l'Hydre adulte, d'une structure graduée : elles montrent cependant que cette seule hypothèse ne suffit pas à rendre compte de toutes les aptitudes qui se manifestent dans la morphogenèse de l'animal.

(1) X. Kolenkine, *Bull. Biol.*, 89, 1955, p. 169-178.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Préparation et purification du lyo- et du desmo-glycogène à partir du foie de Rat.* Note de M. **François Meyer** et Mme **Marguerite Lourau**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Lyo- et desmo-glycogène ont été isolés sous forme de poudre blanche donnant par hydrolyse acide un taux de réducteur voisin de 100 % (théorie 106 %).

Külz (1) a montré que les tissus contiennent deux sortes de glycogène, inégalement faciles à extraire. Willstätter (2) a désigné ces deux fractions sous les noms de glycogène libre ou lyo-glycogène et de glycogène lié aux protéines ou desmo-glycogène, le premier étant celui que l'on extrait à 0° C lorsqu'on traite le tissu broyé par l'acide trichloracétique (TCA). A la suite des travaux de Wajzer (3) beaucoup d'auteurs ont cherché à définir le rôle physiologique des deux glycogènes. C'est le problème qui est également l'objet de nos recherches.

Nous décrivons dans cette Note la préparation et la purification des deux glycogènes dont le deuxième n'avait jusqu'ici jamais été isolé et caractérisé, si bien que l'on pouvait être tenté de penser avec Stetten (4) que le desmo-glycogène n'existe pas, et correspond à des impuretés qui peuvent être éliminées. Nous nous sommes donc attachés à extraire à partir du même homogénat de tissus les deux fractions définies ci-dessus; nous avons suivi leur purification en titrant (Hagedorn) le réducteur libéré par l'hydrolyse en milieu acide chlorhydrique *n* des poudres sèches. Nous exprimons ce réducteur en milligrammes de glucose par 100 mg de poudre. Rappelons que la théorie prévoit 106 mg de glucose pour 100 mg de glycogène, supposé parfaitement anhydre (5).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A. *Généralités.* — 1° Le glycogène est toujours précipité par 1, 2 vol. d'éthanol à partir de ses solutions aqueuses.

2° Les précipités (bruts ou purifiés comme en B) sont finalement repris par l'eau et précipités par l'éthanol jusqu'à ce que celui-ci donne une solution colloïdale stable. On précipite alors par une trace d'électrolyte, lave à l'alcool, à l'éther et sèche sous vide en présence de chlorure de calcium jusqu'à poids constant.

3° Toutes les opérations décrites dans ce troisième paragraphe doivent se faire à la chambre froide de manière que la température des préparations ne dépasse pas 0 à 1° C. Le foie prélevé rapidement sur des rats saignés par la carotide ou endormis à l'amytal, est lavé dans une solution de chlorure de sodium à 9‰, broyé au mortier avec TCA 0,25 *n* (20 cm³ par gramme de foie). L'opération dure 10 mn. On centrifuge à 3000 tours, et le culot, avant d'être mis en réserve pour extraire le desmo-glycogène, est mis en suspension de nouveau, par trois fois, dans une solution fraîche de TCA. Les surnageants sont réunis ou traités isolément.

B. *Préparation des deux fractions.* — *Le lyo-glycogène* est précipité à partir de l'extrait trichloracétique, filtré sur papier. Les précipités bruts (93 % de réducteur) sont purifiés en centrifugeant la solution aqueuse, légèrement acidifiée par TCA et laissée à 0° quelques heures. Les taux de réducteur s'élèvent à 94 % après 4000 tours, à 102 % après 16 000 tours à 0° pendant 1 h, ce qui élimine un précipité blanc et un pigment ocre qui communiquent aux solutions aqueuses une coloration et une turbidité caractéristiques [*cf.* (6)].

Le desmo-glycogène est toujours contenu en très faible quantité dans le culot réservé en A_3 (3,7 mg au maximum par gramme de foie frais). Aussi est-il difficile à préparer et à purifier.

Nous avons d'abord digéré le culot dans de la potasse à 30 % à 100°, selon le procédé classique (7). Le précipité alcoolique brut, très coloré, ne donne que 47 % de réducteur. En redissolvant une à deux fois dans TCA et filtrant, on élève ce taux à 67 %, mais on perd presque tout le produit dont on ne recueille que 1 à 10 %. Avec la méthode laborieuse de Somogyi les résultats sont très irréguliers. Un progrès a été réalisé lorsque, observant que pureté et rendement variaient en sens inverse de la teneur du foie en lipides et étaient abaissés par des traces d'oléate de sodium introduites dans les solutions de glycogène, nous avons éliminé les lipides de l'hydrolysat potassique. Nous avons acidifié ce dernier par TCA pur fondu, refroidi, filtré sur papier qui retient les acides gras et agité trois fois au moins avec de l'éther pour éliminer l'insaponifiable. Le rendement est excellent, mais le taux de réducteur du précipité alcoolique inconstant : 99 % dans une série de trois préparations, 80 % dans une autre série. Peut-être la méthode eût-elle été améliorée par une centrifugation froide, mais nous l'avons abandonnée en faveur de la suivante qui est plus simple et ne l'avons conservée qu'à titre de référence, puisque le glycogène précipité à partir de l'hydrolysat potassique est celui qui correspond à la définition du desmo-glycogène de Willstätter.

Le principe de la deuxième méthode est de rompre la liaison glycogène-protéine par *l'urée* (solution de 50 %).

L'extraction se fait à 45° en deux temps, d'abord dans 1,5 vol d'urée pendant 3 h en agitant, puis dans 1 vol d'urée pendant 12 h sans agiter. On centri-

fuge chaque fois 30 mn à 12000 tours. Les surnageants sont opaques et stables; on les clarifie en ajoutant TCA. 50 % (1 cm³ par 10 cm³ d'extrait) et en filtrant. Le glycogène, précipité à partir des surnageants, est purifié comme le lyo-glycogène, en particulier par une centrifugation froide qui s'est avérée très efficace. Le taux de réducteur est en moyenne de 98 % avec, pour nos dernières préparations, un taux très voisin du taux théorique, aussi élevé que dans les lyo-glycogènes correspondants (100 à 102 %). Le tableau résume nos données expérimentales.

Réducteur (en milligrammes de glucose par 100 *mg de poudre) des glycogènes.*

	Brut.	Purifié par TCA.	Centrifugé à 4 000 tours.	Centrifugé à 16000 tours à 0°.
Lyo-glycogène	–	92 ± 1,6 (*) (7) (**)	94,6 ± 0,86 (5)	102 ± 0,49 (14)
Desmo-glycogène extrait par :				
1. KOH				
avant extraction des lipides	47 ± 5,6 (3)	67 ± 3,5 (2)	–	–
après extraction des lipides	–	99 ± 2,3 (3)	–	–
		80 ± 3,2 (3)	–	–
2. Urée	–	84 (2)	89,4 ± 2,2 (5)	98,7 ± 1,01 (7)

(*) Moyennes et écarts types de la moyenne.
(**) Nombre de préparations examinées.

(¹) *Z. Biol.*, **22**, 1886, p. 173.
(²) *Hoppe Seyler's Zeitschrft. f. Physiol. Chem.*, **225**, 1934, p. 103.
(³) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **21**, 1939, p. 1242.
(⁴) *J. Biol. Chem.*, **193**, 1951, p. 157.
(⁵) E. F. W. Pflüger, *Das Glyokogen*, 1903.
(⁶) P. Kruhoffer et J. A. Muntz, *Acta physiol. Scand.*, **30**, 1954, p. 258.
(⁷) *J. Biol. chem.*, **104**, 1934, p. 245.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Titrages des groupements sulfhydriles des globulines sériques au cours de la dénaturation.* Note de Mme **Barbara Robert** et M. **Pierre Grabar**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le dosage des groupements SH de deux fractions globuliniques (pseudo-globuline de cheval, γ_2 globuline humaine) par titrage ampérométrique et par dosage spectrophotométrique avec le para-chlorobenzoate de mercure (PCMB) montre l'absence des goupements SH réactifs dans ces protéines à l'état natif et l'apparition de 10-17 groupements SH au cours de la dénaturation.

Peu de données sont disponibles sur le nombre et la réactivité des groupe-

ments SH des globulines sériques. Brand et coll. et Smith et coll. (1) ont déterminé la teneur en cystéine et cystine de plusieurs fractions globuliniques du sérum et Weissmann et coll. (2) ont montré que la teneur en groupements SH globulinique du sérum peut subir des variations au cours de certains états pathologiques. Dans le présent travail nous donnons quelques résultats préliminaires sur les dosages que nous avons entrepris pour déterminer le nombre des groupements SH titrables des globulines sériques, à l'état natif, et après dénaturation par divers agents.

Les méthodes de titrage ampérométrique et spectrophotométrique, utilisées pour le dosage des groupements SH, sont décrites dans un autre travail (3).

Le tableau donne la teneur en groupements SH de la γ_2 globuline humaine (Squibb) avant et après dénaturation, déterminée par la méthode spectrophotométrique.

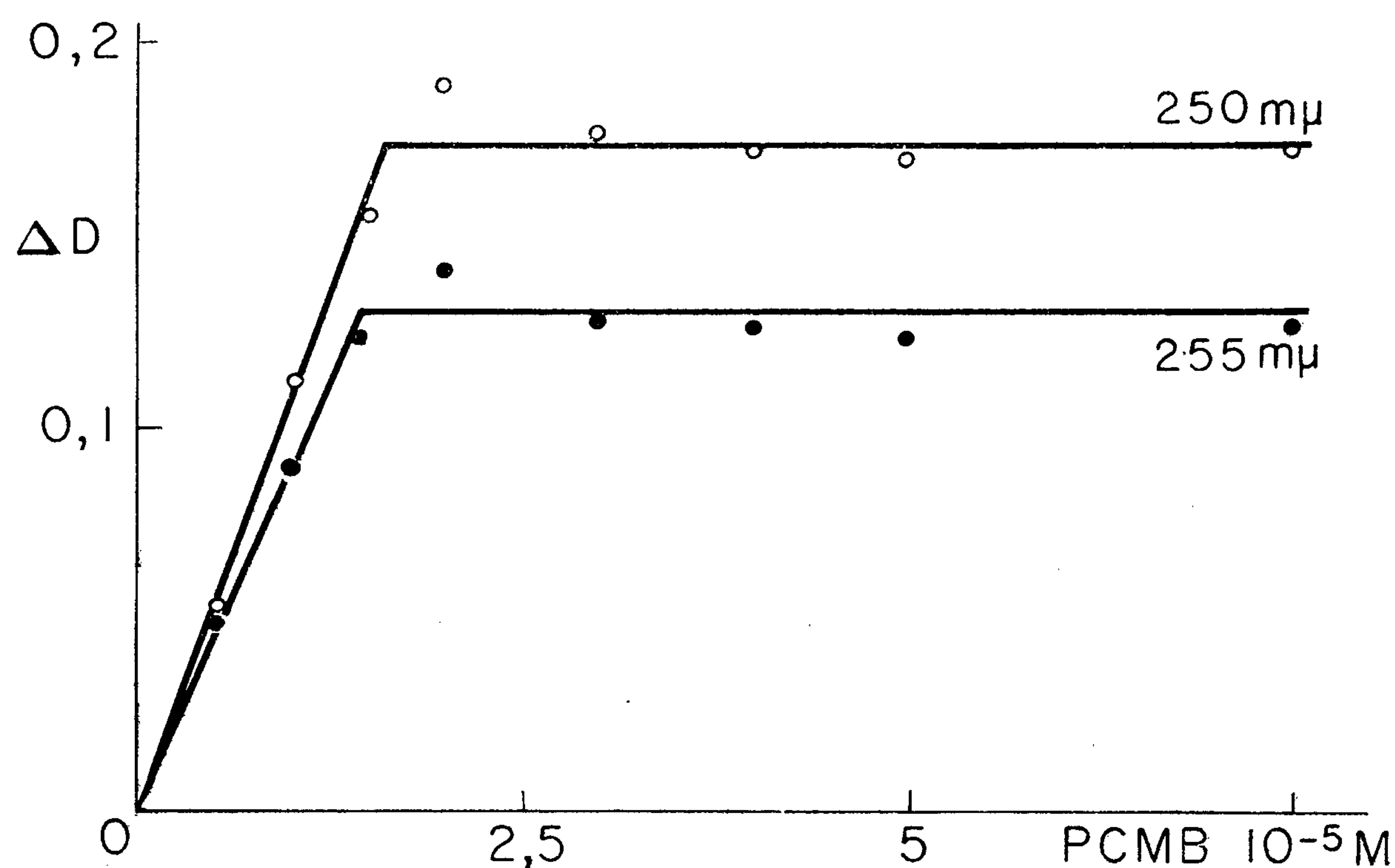
Teneur en —SH *de la* γ_2 *globuline humaine, native et dénaturée*

Agent dénaturant.	Mol SH/Mol glob. (*)	Mol SH/10^5 g glob.
— ...	0 (**)	0
Guanidine-ClH, 4 M, 30 mn à 20° C..	12	7,5
Guanidine-ClH, 4 M, 48 h à + 4° C...	11	6,7
Urée, 8 M, 3 h à 20° C..............	17	11
NaOH, 0,15 N, pH 12,8...........	9.5	6

(*) En prenant 160 000 pour le poids moléculaire moyen.

(**) Pas de SH décelable, ni par la méthode de Boyer au PCMB, ni par titrage ampérométrique.

Nous voyons bien sur ce tableau que la γ_2-globuline humaine ne contient pas de groupement SH réactif à l'état natif; par contre 10 à 17 groupements SH réagissent avec le PCMB après dénaturation.



Pseudoglobuline d'un immunsérum de cheval anti-sérumalbumine humaine à la concentration de 0,24 mg/m, (0,15.10^{-5} M) dénaturée avec la soude 0,15 N pendant 30 mn. Lecture spectrophotométrique faite à 250 et à 255 mμ [*voir* (3)].

Des résultats comparables furent obtenus avec une fraction pseudoglobulinique (précipitée à 33 % de saturation en sulfate d'ammonium) d'un immunsérum de cheval antisérumalbumine humaine ([4]) : pas de groupements SH titrables au PCMB ou au Cl_2Hg; en présence de chlorhydrate de guanidine 6 M (en 30 mn à 20° C) des groupements SH sont libérés, mais leur dosage précis a été impraticable par suite de l'impossibilité d'exclure une fixation aspécifique du PCMB. (La quantité du PCMB fixée étant supérieure à 62 M pour 10^5 g de pseudoglobuline.) La soude 0,15 N (pH 13; 30 mn, à 20° C) libère 6,3 M SH pour 10^5 g de pseudoglobuline (*figure*). Dans l'urée 8 M après 3 h à 20° C nous trouvons 11 M SH pour 10^5 g de globuline.

La richesse en groupements SH masqués des globulines nous a incité à examiner leur rôle éventuel dans certaines réactions immunochimiques. Les résultats que nous exposerons ailleurs, suggèrent l'hypothèse d'un remaniement intramoléculaire des anticorps au cours de la réaction d'immunoprécipitation spécifique. Il est possible que la structure dynamique des immunoglobulines soit en rapport avec leur richesse en groupements SH masqués.

(1) *Voir* P. Grabar, *Thérapie*, 9, 1954, p. 163.
(2) N. Weissmann, E. K. Schoenbach et E. B. Armistead, *J. Biol. Chem.*, 187, 1950, p. 153.
(3) B. Robert et L. Robert, *Bull. Soc. Chim. biol.* (sous presse).
(4) P. Burtin, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 335; 37, 1955, p. 977.

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un nouveau stimulant respiratoire fourni par une Apocynacée australienne : l'*Ervatamia angustisepala *DOMIN*. Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

A dose faible, les écorces de tiges de l'*Ervatamia angustisepala* DOMIN, dont la teneur en alcaloïdes est assez élevée, exercent sur la respiration une action stimulante marquée. A dose forte, elles la dépriment, en même temps qu'elles augmentent l'action hypertensive de l'adrénaline et suppriment la bradycardie réflexe qui accompagne cette hypertension.

D'après Pichon ([1]) à qui l'on doit les plus récentes recherches taxinomiques sur les Apocynacées, les *Ervatamia* doivent être placées au voisinage immédiat du genre *Pterotaberna* à l'unique espèce duquel nous avons découvert ([2]) une activité pharmacologique nouvelle pour la famille à laquelle elle appartient.

La Direction de la Recherche Scientifique du Gouvernement Australien ayant fait récolter pour nous des écorces de tiges d'*Ervatamia angustisepala* DOMIN, nous avons pu constater que les effets physiologiques de cette plante sont tout à fait différents de ceux du *Pterotaberna* et se traduisent notamment par une stimulation respiratoire qui peut être à la fois très marquée et bien durable.

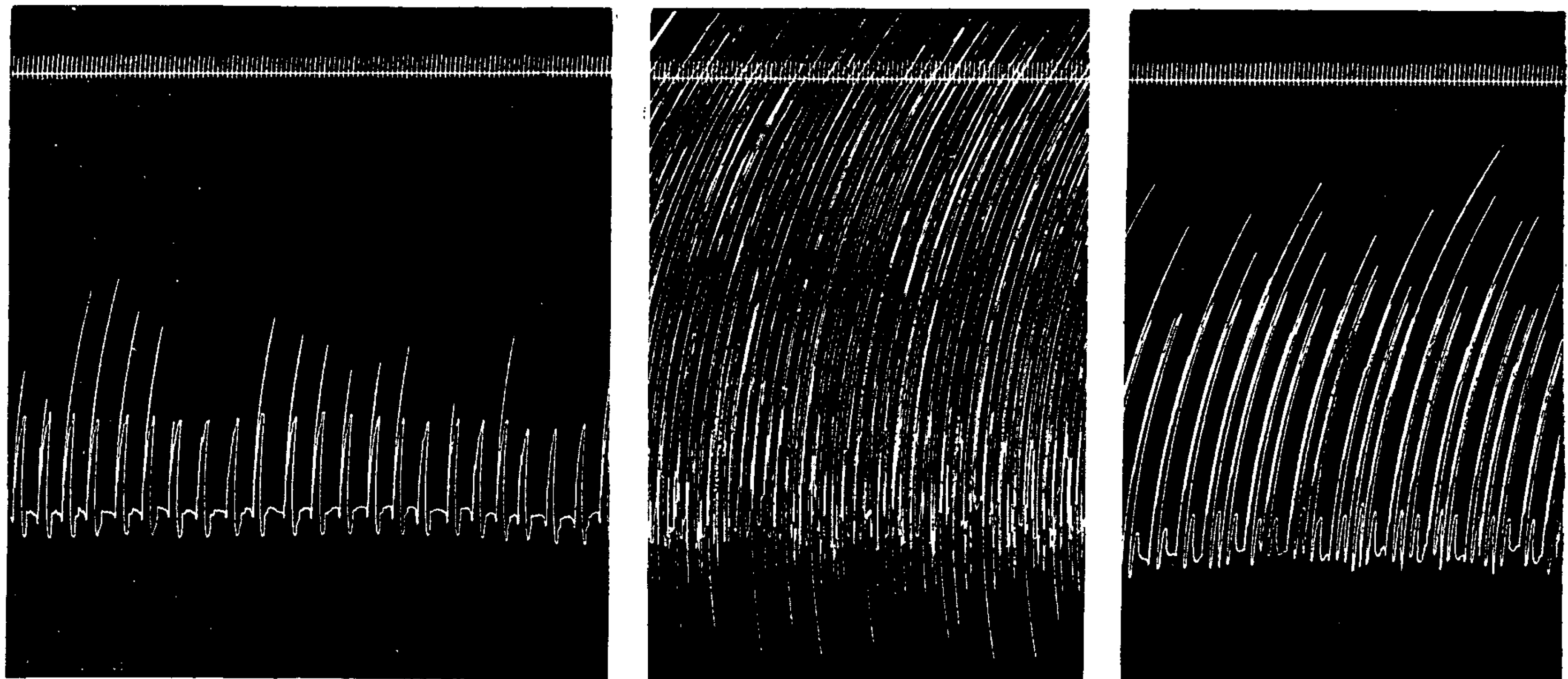


Fig. 1. — Chien de 11 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg). 1re ligne : Temps en secondes. 2e ligne : Contractions respiratoires enregistrées par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey. On a injecté dans la saphène, entre le 1er et le 2e tracé, 3 cm³; entre le 2e et le 3e tracé, 60 cm³ (20 — 40 cm³) d'extrait aqueux au 1/8e d'écorces de tiges d'*Ervatamia angustisepala*. Tracés réduits de 40%.

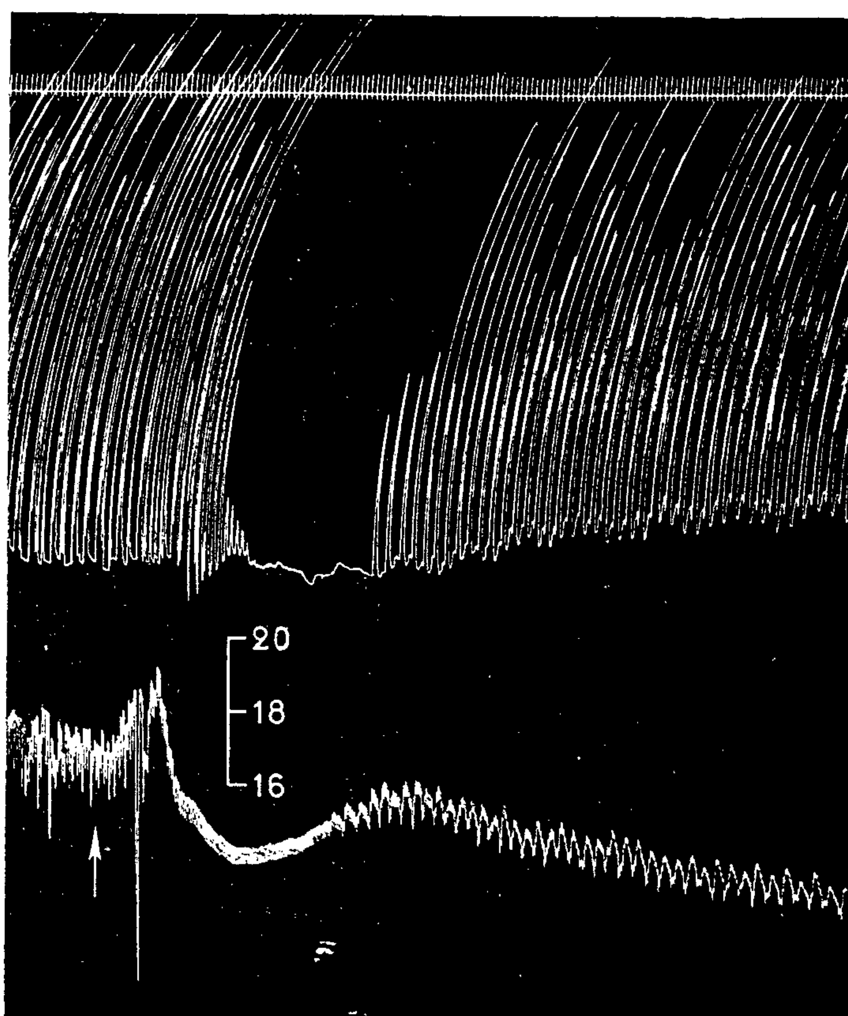


Fig. 2.

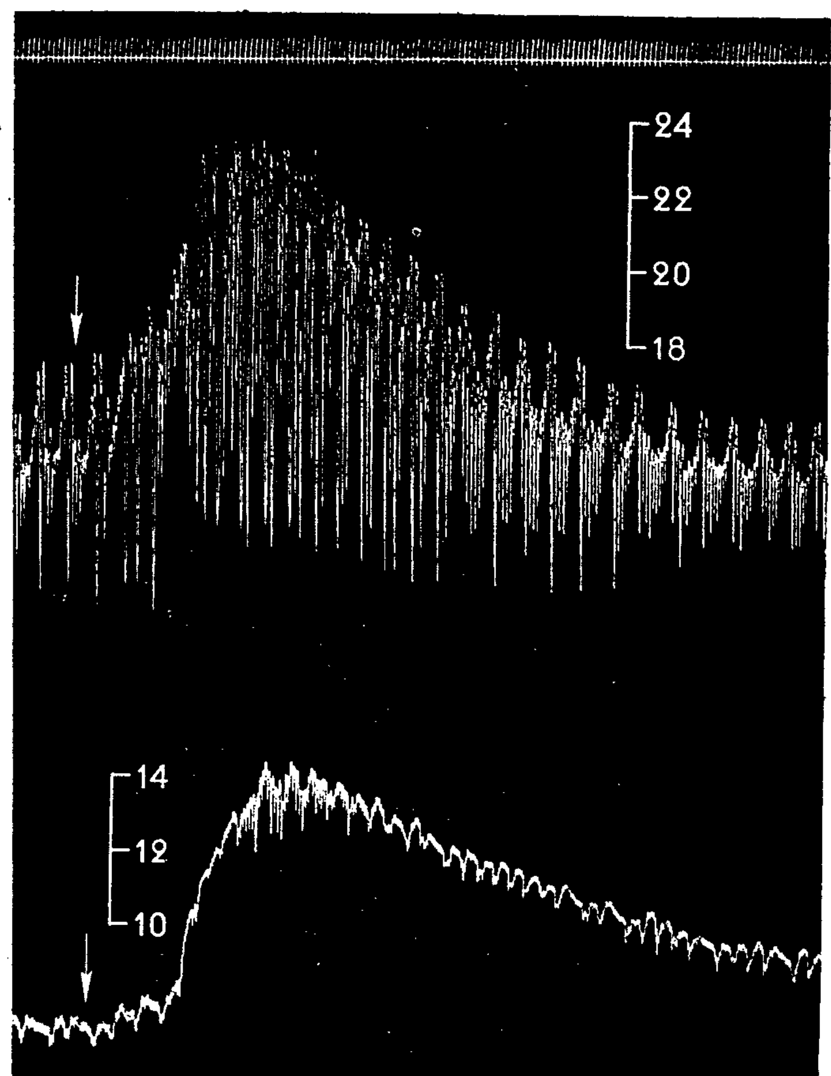


Fig. 3.

Fig. 2. — Même expérience. 3e ligne : Variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. Au point marqué par la flèche, on a injecté dans la saphène 20 cm³ du même extrait. Tracé réduit de 40%.

Fig. 3. — Même expérience. 1re ligne : Temps en secondes. 2e et 3e ligne : Tensiogramme carotidien. Aux points marqués par les flèches, on a injecté dans la saphène 0,02 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hoechst. Entre le tracé supérieur et le tracé inférieur l'animal a reçu 63 cm³ du même extrait. Tracé réduit de 40%.

C'est ainsi que, dans une de nos expériences, il a suffi d'injecter à un chien de 11 kg, 3 cm³ d'un extrait aqueux au 1/8ᵉ ([3]) de ces écorces pour élever de 6 à 15 le nombre des mouvements respiratoires en 30 s et pour augmenter de plus du double l'amplitude de ces mouvements. Ce renforcement et surtout cette accélération ont été réduits par les injections de doses plus élevées qu'on a ensuite pratiquées, de telle sorte que, quand l'animal eût reçu au total 63 cm³ dudit extrait, la fréquence des mouvements respiratoires n'était plus que de 8 par 30 s cependant que leur amplitude demeurait encore à peu près deux fois supérieure à ce qu'elle était initialement.

Quant aux effets successifs de l'injection d'une dose forte — et plus particulièrement de celle de 20 cm³ — du même extrait, ils ont consisté : 1° en une diminution progressive et rapide de l'amplitude des contractions respiratoires qui s'est accompagnée d'une part d'une légère accélération de celles-ci, d'autre part d'une hausse faible et très passagère de la pression carotidienne qui est passée de 175 à 192; 2° en une apnée qui s'est prolongée pendant 24 s et qui a coexisté avec une baisse de la pression carotidienne amenant celle-ci à 143 mm; 3° en une reprise rapide des mouvements de la respiration dont la fréquence et l'amplitude sont demeurées pourtant un peu inférieures à ce qu'elles étaient avant cette injection; cette reprise a été précédée d'une légère remontée de la pression carotidienne qui l'a haussée ainsi à 161 mm, mais à laquelle a succédé une nouvelle phase d'hypotension progressive qui l'a fait descendre jusqu'à 133 mm.

Ajoutons qu'après administration de ces 63 cm³ d'extrait, l'adrénaline, à la dose de 0,02 mg, a produit une hypertension qui, d'une part, était un peu plus forte qu'initialement (67 mm au lieu de 57 mm) et, d'autre part, ne s'accompagnait plus des fortes oscillations de la pression qu'on observait au début de l'expérience.

Il convient de noter que, dans une expérience où, chez un chien également chloralosé, les mouvements respiratoires étaient initialement fréquents (8 en 29 s) et amples, l'injection d'une dose faible de notre extrait (0,30 cm³/kg) n'a augmenté que de 40 % la fréquence et de 20 % l'amplitude de ces mouvements. Après deux injections de doses plus fortes, la première de 1 cm³, la deuxième de 2 cm³/kg, on a observé après chacune d'elles une phase passagère de bradypnée suivie d'une période plus durable de tachypnée et finalement du retour à un rythme un peu plus lent qu'avant l'injection, l'amplitude n'étant que peu modifiée par chacune de ces injections. Finalement le rythme se trouva réduit d'environ 20 % par rapport à ce qu'il était avant la première injection.

([1]) *Mém. du Mus. Nat. d'Hist. nat.*, nouvelle série, 27, 1948, p. 218-222.

([2]) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 523.

([3]) Obtenu par coction de 4 h, macération de 20 h, filtration sur papier, enfin addition au filtrat de 8 mg de chlorure de sodium par centimètre cube.

PARASITOLOGIE. — *Contribution à la connaissance du cycle évolutif des* Dicrocoeliidæ (Trematoda, Digenea) : *Développement expérimental de* Brachylecithum alfortense (*Railliet*) *Dollfus*, 1954. Note de

M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Louis Fage.

On ne connaît encore qu'un très petit nombre de cycles chez les Trématodes d'Oiseaux de la famille des Dicrocoeliidés : J. F. Denton (1945) a montré que, pour *Brachylecithum americanum* Dent., parasite des voies biliaires de divers Corvidés et Ictéridés, deux hôtes intermédiaires sont nécessaires, le second étant probablement un Coléoptère Chrysomélidé. J. A. Patten (1952) a indiqué que pour *Conspicuum icteridorum* Denton et Byrd, dont l'adulte est localisé dans la vésicule biliaire des Ictéridés, deux hôtes sont également nécessaires, le second étant un Crustacé Isopode (*Oniscus* et *Armadillidium*).

J'ai réussi à obtenir expérimentalement la première partie du cycle de *Brachylecithum alfortense* (Railliet) Dollfus 1954 [1]. Il s'agit d'un parasite très commun dans les canalicules biliaires de la Pie. Dans la région qui m'a fourni le matériel de ces recherches (Le Tholonet, près Aix-en-Provence, Bouches-du Rhône), l'infestation se maintient à un taux élevé depuis plusieurs années : 61 % en 1952, 75 % en 1953, 50 % en 1954, 72 % en 1955. Ces pourcentages ont été calculés sur un ensemble de 78 oiseaux chez lesquels le foie a été entièrement examiné au binoculaire.

Le développement a été obtenu chez un Mollusque Pulmoné qui s'est déjà montré un hôte très favorable pour d'autres Trématodes de la Pie : *Helicella* (*Helicopsis*) *arenosa* (Ziegler) Rossmässler [2]. La contamination d'un lot d'*Helicopsis* par des œufs de *Brachylecithum* a été réalisée le 1er août 1955 suivant la méthode très simple que j'ai déjà décrite. La suite des recherches a prouvé que, dans ces conditions, 33 Mollusques sur 42 ont été contaminés, ce qui représente 78,5 %. Ce pourcentage très élevé montre que cet *Helicopsis* qui est extrêmement abondant dans la région ne constitue pas un hôte d'exception. Pendant toute la durée de l'expérimentation (7 mois), ces Mollusques ont été nourris uniquement de papier filtre humide, ce qui exclut toute possibilité de nouvelle contamination. Un lot témoin, provenant du même gîte, n'avait pas d'infestation naturelle.

Le sporocyste primaire n'a pas été observé. Chez les *Helicopsis* examinés 65 jours après le repas infestant, le foie est bourré d'innombrables tubes cylindriques, étroitement groupés, que je considère comme des sporocystes secondaires (*Daughter sporocysts* des auteurs américains). Ces organismes mesurent 210 à 420 μ pour une largeur de 87 à 122 μ. Le contenu, d'aspect uniformément granuleux, est formé d'éléments arrondis d'un diamètre moyen de 9 μ.

Les sporocystes âgés de 95 jours sont déjà plus développés, atteignant 600 à 800 μ; ils présentent des mouvements lents et certains d'entre eux renferment des ébauches de cercaires. Chez les sporocystes âgés de 120 jours, la taille atteint 1090 à 1300 μ; l'extrémité antérieure se prolonge en une sorte de museau aminci, plus ou moins conique, qui montre des mouvements très actifs d'extension et de rétraction; les cercaires, bien individualisées, sont peu nombreuses (1 à 6 par sporocyste); leur forme est ovale et leur organisation encore peu avancée ne permet de distinguer ni ventouse ni queue. Le nombre des sporocystes est immense, probablement de l'ordre de plusieurs milliers par Mollusque.

A l'âge de 144 jours, quelques sporocystes commencent à renfermer des cercaires avec ébauche de queue (corps, 225 μ; queue, 25 μ). A partir de 180 jours, on observe des cercaires complètement développées. L'aspect des sporocystes s'est alors profondément modifié : leur portion moyenne s'est dilatée en ampoule où sont groupées les cercaires très rapprochées, tandis que les deux extrémités amincies et vidées se prolongent en donnant à l'ensemble l'aspect d'un sac à deux queues.

La cercaire mûre est munie d'une queue très longue, pouvant atteindre et même dépasser la longueur du corps (405 μ pour 402 μ). L'acetabulum (85 μ) est sensiblement au milieu du corps; la ventouse orale (80 μ) est armée d'un stylet long de 13 μ, large de 4 μ à sa base et dilaté antérieurement de chaque côté de l'éperon terminal. Le pharynx, petit et sphérique (21 μ), est directement accolé à la ventouse orale; l'œsophage et les branches intestinales sont indiscernables. Un groupe de 5 à 6 cellules glandulaires bien colorables par le rouge neutre est situé dans l'axe du corps, entre le pharynx et l'acetabulum; les canaux qui en proviennent se portent vers l'extrémité antérieure en décrivant des sinuosités. Un autre groupe de cellules glandulaires est situé de chaque côté du corps; les canaux correspondants sont très apparents et se dirigent en avant en passant bien en dehors des précédents. La vessie, très développée, a une paroi épaisse, formée de cellules volumineuses; les deux troncs excréteurs se détachent de ses angles supéro-externes. Les cellules à flammes ont été observées, mais la formule exacte n'a pu être établie. La queue, large à la base (89 μ) est creusée d'une cavité orientée suivant son axe; elle renferme 6 à 7 gros noyaux.

Cette xiphidiocercaire appartient évidemment au groupe *vitrina* von Linstow et présente de grandes analogies avec celle qui a été décrite par R. Ph. Dollfus, J. Callot et C. Desportes (1934) à Richelieu (Indre-et-Loire) chez *Helix aspersa* O. F. M.

Je n'ai jamais jusqu'ici observé l'enkystement et la formation de métacercaires de *Brachylecithum* chez *Helicopsis arenosa*; il est donc très probable qu'un second hôte intermédiaire est nécessaire.

(1) Le *Brachylecithum* de la Pie a été désigné par tous les auteurs jusqu'en 1954 sous le nom de *B. lobatum* (A. Railliet, 1900). A cette époque, R. Ph. Dollfus a proposé un nom nouveau trouvé sur une étiquette manuscrite d'Alcide Railliet à Alfort, le nom spécifique de *lobatum* étant réservé à une forme très voisine du foie d'*Accipter nisus* L. Il est possible qu'*alfortense* tombe en synonymie avec *lobatum*. J'adopte ici la dénomination proposée par R. Ph. Dollfus.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 400 et 241, 1955, p. 2014.

MICROBIOLOGIE. — *Infection mixte d'*Ornithodorus erraticus (*Lucas*) *avec spirochète* (Borrelia hispanica) *et rickettsie* (Coxiella burneti). *Technique de séparation des germes*. Note de MM. **Georges Blanc** et **Jean Bruneau**, présentée par M. Dujarric de la Rivière.

Il est possible de séparer le virus de la « Q. fever » (*Rickettsia burneti*) de celui de la fièvre récurrente (*Borrelia hispanica*) chez les ornithodores infectés des deux germes en faisant d'abord piquer le cobaye par les ornithodores infectés puis, l'immunité étant acquise contre le spirochète, en l'inoculant avec les mêmes tiques qui l'infectent alors avec la seule rickettsie.

Dans une Note précédente (1) nous avons signalé que l'ornithodore (*O. erraticus*) pris dans les terriers de lapins de garenne de la forêt de Nefifik (Maroc) pouvait être porteur de *Coxiella burneti*, l'agent de la « Q. fever ». C'était la première fois qu'un ornithodore (à l'exception d'*Otobius megnini* qui vit dans les oreilles des bovidés) était trouvé infecté dans la nature alors que les acariens, représentés par différentes espèces de ce genre, peuvent être infectés expérimentalement avec la plus grande facilité.

Nous avions suggéré que si *Rickettsia burneti* paraissait se rencontrer exceptionnellement chez l'ornithodore c'était d'abord qu'elle n'avait pas été beaucoup recherchée, ensuite parce que ces ornithodores sont très fréquemment porteurs de spirochètes, en l'espèce *Borrelia hispanica* lorsqu'il s'agit de l'*Ornithodorus erraticus* du Maroc. C'est le cas des ornithodores que nous avons capturés dans les terriers des lapins de garenne de la forêt de Nefifik.

Les cobayes qui sont piqués par ces ornithodores ou inoculés avec leurs tissus présentent presque toujours une infection à spirochète avec une réaction fébrile pouvant masquer une infection éventuelle à *Rickettsia burneti*.

Pour écarter cette cause d'erreur, nous sommes partis des données suivantes :

1° L'infection à *R. burneti* se conserve longtemps chez les ornithodores [au moins 979 jours dans les expériences de Davis (2)].

2° Si l'on fait piquer un cobaye par des ornithodores porteurs des deux virus, seule l'infection spirochétienne sera transmise et le cobaye sera immunisé contre cette souche.

Si l'on inocule alors le cobaye avec le broyat des ornithodores qui l'ont déjà piqué, il n'y aura donc pas de nouvelle infection spirochétienne et l'on pourra voir apparaître la réaction due à *R. burneti* et isoler cette dernière.

Cette expérience était particulièrement indiquée avec les ornithodores capturés dans les terriers de la forêt de Nefifik, dont les lapins sont très souvent porteurs du virus de la « Q. fever ». Le résultat obtenu a confirmé nos prévisions.

Voici l'exposé de l'expérience :

Trente-six ornithodores, provenant d'un terrier où les lapins ont été fréquemment trouvés infectés de « Q. fever », sont mis à piquer sur un cobaye le 1er décembre 1954. Cinq jours plus tard il y a apparition de spirochètes dans le sang et élévation de la température au-dessus de 40° au septième jour. Un mois plus tard 17 ornithodores parmi ceux qui ont piqué le cobaye sont broyés en eau physiologique et inoculés à ce même cobaye. Cinq et six jours plus tard il y a quelques spirochètes dans le sang mais pas de réaction thermique puis les spirochètes disparaissent complètement du sang. Dix jours après l'inoculation, le cobaye fait une réaction fébrile à 39,8 qui monte à 40°,2 et reste en plateau les jours suivants et l'animal est alors sacrifié. Un passage est fait avec sa rate, qui pèse 2 g, à deux cobayes, l'un neuf, l'autre guéri d'une première atteinte de « Q. fever ». Seul le premier réagit et des passages successifs positifs sont faits à des cobayes neufs. Le spirochète reste absent du sang de ces nouveaux cobayes et seule subsiste la rickettsie de la « Q. fever ». Il est donc possible, par l'immunisation préalable du cobaye contre le spirochète, d'isoler *Rickettsia burneti* d'ornthodores porteurs des deux virus.

(1) G. BLANC et J. BRUNEAU, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 129.
(2) E. DAVIS GORDON, *Publ. Health Reports*, 58, 1943, p. 984.

SÉROLOGIE. — *Euglobuline III, α-lipo euglobuline homogène à l'électrophorèse, à l'ultracentrifugation et du point de vue immunologique.* Note (*) de MM. **GEORGES SANDOR** et **PIERRE SLIZEWICZ**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En soumettant à la flotation sur un solvant ayant une densité de 1,22 l'ensemble des protéides qui précipitent à partir du sérum humain dialysé entre pH 5,9 et 5 (euglobuline III) on obtient une α-lipoeuglobuline qui satisfait à tous les tests de pureté des protéides.

L'euglobuline III a été défini par nous, tout d'abord, d'une manière purement analytique (1), puis nous avons montré que c'est la seule euglo-

buline sérique qui contient des lipides en proportion notable ([2]), enfin, il fut établi qu'il s'agit d'un complexe entre une α-lipoeuglobuline et des γ-pseudoglobulines ([3]). Dans la présente Note nous décrivons son obtention à l'état pur.

La technique suivie est essentiellement celle décrite dans notre première publication ([1]). A ce stade, la seule modification est que le sérum finalement amené de pH 5,3 à pH 5 est dilué encore au tiers dans l'eau distillée et laissé à la glacière pendant la nuit avant le recueil du dernier précipité par centrifugation. Les précipités obtenus entre pH 5,9 et 5 sont réunis, dissous dans l'eau salée, puis après dialyse contre l'eau distillée reprécipités isoélectriquement vers pH 5,3. Cette fois-ci la dissolution est effectuée dans un mélange de bromure de potassium et de chlorure de sodium ([4]) de telle manière que la densité atteigne 1,22; après quoi la solution est centrifugée à 125 000 g au milieu des tubes pendant 6 h. Le lipoprotéide surnage sous la forme d'une croûte jaune, brillante, solide. Très soluble dans les solvants aqueux neutres ou faiblement alcalins, il se prête admirablement aux analyses physico-chimiques habituelles.

Dans l'analyse immuno-électrophorétique de Grabar et Williams ([5]) avec le sérum de cheval anti-sérum humain on obtient un seul trait de précipitation. Si l'on pratique l'électrophorèse en frontières suivant la méthode classique en présence d'un tampon ayant une force ionique de 0,1, la différence de densité entre la solution protéidique et la solution saline étant trop faible, la ligne de démarcation diffuse. Mais en réduisant la force ionique à 0,03 on obtient une ligne de démarcation unique et aussi étroite que dans le cas de l'albumine sérique (*fig.* 1). Dans ces conditions et à pH 8,6, la mobilité est égale à $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm^2/V/s. L'ultracentrifugation pratiquée dans l'appareil analytique de Spinco, indique une homogénéité très poussée de la dispersion (*fig.* 2). La constante de sédimentation extrapolée à la concentration zéro du protéide est égale à 5,8 S et le volume partiel spécifique à environ 0,96. Le point isoélectrique déterminé par minimum de solubilité est à pH 5,36 (*fig.* 3). Ci-dessous nous avons résumé ces données en les comparant à celles indiquées par Oncley, Scatchard et Brown ([6]) au sujet des deux lipoprotéides isolés par l'école américaine :

	Constante de sédimentation.	$u \cdot 10^5$.	V. sp.	pH isoélectrique.
Euglobuline III......	5,8 S (*homodisperse*)	5,7	0,96	5,36
β-1-lipoprotéide	2,3 à 2,9 S (*homodisperse*)	?	0,95	5,40
α-1-lipoprotéide	3,8 à 4,9 (*hétérodisperse*)	?	0,841	?

Nous avons aussi réuni les compositions chimiques obtenues pour trois

de nos préparations distinctes en les comparant à celles indiquées par Oncley, Gurd et Melin ([7]) au sujet du β-1-lipoprotéide :

	Protides.	Stérols + stérides.	Phosphatides.	Glycérides.
Euglobuline III (%) 1....	31,6	46	10,2	12,6
Euglobuline III (%) 2....	27,4	48,5	10,2	13,9
Euglobuline III (%) 3....	31,7	52	9,1	7,1
β-1-lipoprotéide (%).......	23	47,3	31,8	0

Rappelons que l'α-1-lipoprotéide ne contient que 35 % de lipides ([7]).

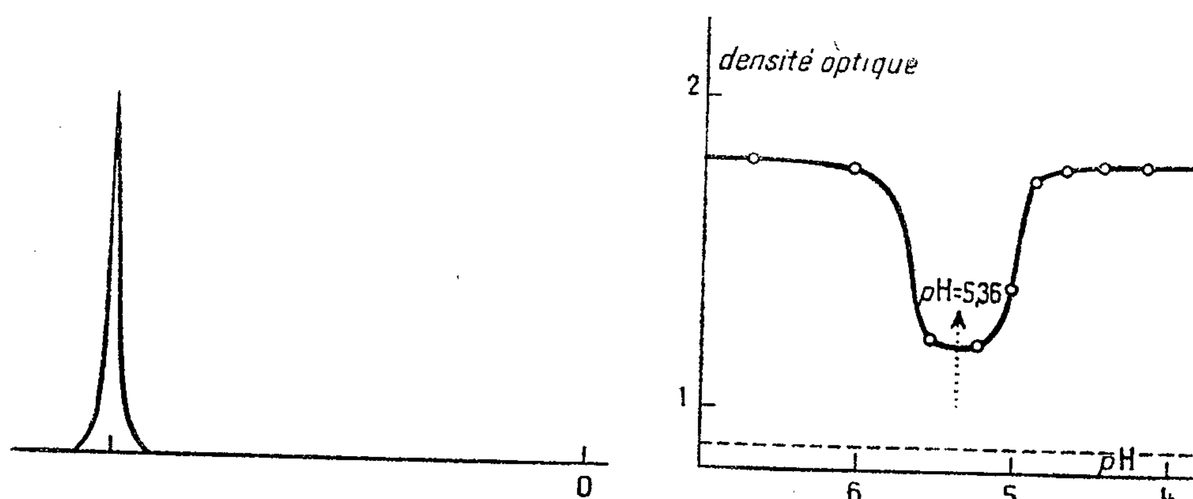


Fig. 1. Fig. 3.

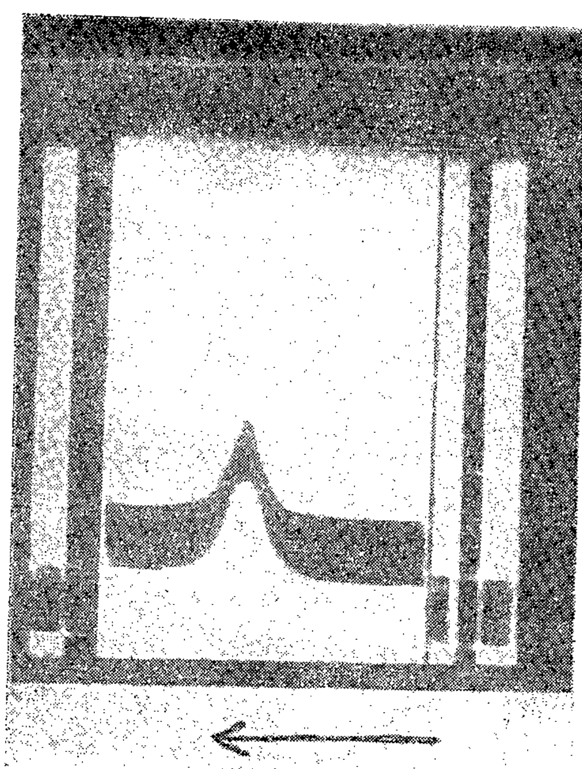


Fig. 2.

Fig. 1. — Électrophorèse en frontières de l'euglobuline III.
Tampon véronal-véronal Na de pH 8,6. Force ionique : 0,03; 11,7 V/cm; durée : 8500 s.
Concentration : 1,08 %. Branche descendante.

Fig. 2. — Diagramme d'ultracentrifugation de l'euglobuline III.
Concentration protéidique : 2 %. Cliché pris après 82 mn de centrifugation à 59 780 t/mn (250 000 g env.).
La flèche indique la direction de la force centrifuge.

Fig. 3. — Point isoélectrique de l'euglobuline III.
Dosage des protéides par réaction phénolique.
Concentration de la phase saturante : 0,19 ‰. Acétate de sodium M/500.

Mentionnons, enfin, que notre lipo-euglobuline entraîne environ 17 % des lipides, 22 % du cholestérol et 0,5 % des protéides du sérum.

Depuis les travaux de Gofman et ses collègues ([4]) on a pris l'habitude d'appeler β-lipoprotéides les protéides du sérum très riches en lipides, donc de densité très faible et α-lipoprotéides ceux relativement pauvres en lipides, donc de densité élevée. Or, notre lipoprotéide tout en ayant une mobilité électrophorétique même supérieure à celle des α-1-globulines sériques (5.10^{-5}), est très riche en lipides et possède, de ce fait, le volume spécifique du β-lipoprotéide d'Oncley. Mais il s'écarte de ce dernier non seulement par sa mobilité, mais aussi par la présence de glycérides et un taux de phosphatides très faible. A la rigueur il pourrait ressembler à l'α-1-lipoeuglobuline dont parlent incidemment D. M. Surgenor, L. E. Strong, H. L. Taylor, R. S. Gordon et D. M. Gibson ([8]), mais les auteurs n'apportent aucune précision au sujet de ses caractères. De toute manière, la fraction de ces auteurs ne devrait exister dans le sérum qu'en proportion négligeable puisque d'après Cohn et ses élèves la somme du β-1- et de l'α-1-lipoprotéide entraîne la totalité des phosphatides, stérols et stérides du sérum ([6]), ([7]). Or, notre fraction qui contient 22 % du cholestérol sérique n'est nullement négligeable. Nous serions enclins de croire qu'il s'agit de l'un des constituants du mélange qui après l'action dénaturante de l'alcool à basse température devient β-1-lipoprotéide. En effet, ce dernier semble très peu soluble alors que notre lipoprotéide l'est hautement. D'autre part, des lipides se détachent et du β-1- et de l'α-1-lipoprotéide déjà au cours d'une simple dialyse ([6]) ([7]), alors que notre produit semble à l'état stérile indéfiniment stable.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) G. Sandor et L. Ceddaha, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1525.
(2) G. Sandor, Y. Sabetay et R. Vargues, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 273.
(3) Y. Sabetay et G. Sandor, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 206.
(4) J. Gofman, L. Lindgren et H. Elliott, *J. Biol. Chem.*, 179, 1949, p. 973.
(5) P. Grabar et C. A. Williams Jr., *Biochim. et Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.
(6) J. L. Oncley, G. Scatchard et A. Brown, *J. Physical Chem.*, 51, 1947, p. 184.
(7) J. L. Oncley, F. R. N. Gurd et M. Melin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 458.
(8) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1223.

PATHOLOGIE. — *De l'étiologie de la sclérose en plaques.*

Note de M. **Robert Béquignon**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le toxoplasme a été isolé du sang et d'un liquide céphalo-rachidien de cinq malades atteints de sclérose en plaques à forme évolutive, par inoculation à l'animal. Ces constatations autorisent à envisager le rôle du protozoaire dans l'étiologie de la sclérose en plaques, dont la nature infectieuse a toujours été suspectée, mais jamais vérifiée jusqu'alors, et éventuellement la chimiothérapie de cette affection humaine.

Si l'origine infectieuse de la sclérose en plaques a toujours été envisagée du point de vue clinique, l'identification du germe ou du virus responsable, souvent tentée, n'a jamais pu être précisée.

Certains détails de la clinique humaine et des conditions particulières d'une part, l'aspect histologique et clinique de la parasitose animale à toxoplasme d'autre part, nous ont conduit à rechercher une toxoplasmose éventuelle au cours de la sclérose en plaques; la plupart des aspects cliniques évolutifs ou histologiques de la maladie peuvent s'expliquer de façon satisfaisante par le toxoplasme.

Dans cinq cas évolutifs, la preuve de la toxoplasmose a été fournie par l'inoculation à l'animal soit du sang (cinq cas), soit du liquide céphalo-rachidien (un cas), et ce par voie intrapéritonéale à la Souris ou par voie intracérébrale au Lapin : l'inoculation intrapéritonéale de 0,5 ml de sang ou du caillot repris dans l'eau physiologique détermine, chez la Souris, l'apparition, en huit à dix jours, d'une splénomégalie importante, et après des passages répétés et rapprochés, l'apparition de l'ascite contenant les formes classiques du toxoplasme.

Chez le Lapin, l'inoculation dans le cerveau détermine une parasitose plus ou moins manifeste et plus ou moins rapide, pouvant aller jusqu'à l'encéphalite clinique, mais toujours évidente à l'examen histologique du névraxe de l'animal sacrifié huit à dix jours après l'inoculation.

Si l'on ne sacrifie pas le lapin, l'animal présente, au bout d'un temps variable selon la teneur en toxoplasmes du liquide inoculé et selon les moyens de défense de l'animal, des troubles de l'état général (anorexie), ou des troubles nerveux (instabilité, crises épileptiques, paraplégie antérieure avec contracture), et succombe avant le sixième mois [1].

Les images histologiques du névraxe, amas arborescents de corpuscules basophiles (Mann), constitués de corpuscules ovoïdes de dimensions très variables (allant des dimensions submicroscopiques aux dimensions du protozoaire classique) reproduisent à l'identique les images obtenues par l'inoculation intracérébrale d'une émulsion de quelques toxoplasmes adultes provenant de l'ascite de la Souris.

Inversement, il est possible de retrouver les formes classiques du toxoplasme par l'inoculation du cerveau du Lapin dans le péritoine de la Souris.

Ces constatations faites dans cinq cas sur cinq de sclérose en plaques (en dehors des périodes de rémission) autorisent à envisager le rôle du toxoplasme dans l'étiologie de la maladie. Une meilleure connaissance du cycle évolutif du protozoaire est nécessaire, une meilleure connaissance aussi du pouvoir pathogène du protozoaire, jusqu'ici restreint à quelques manifestations pathologiques de la première enfance et à quelques méningites de l'adulte. Or on sait la fréquence du protozoaire et sa présence chez tous les animaux à sang chaud, sur toute la surface du globe.

La recherche de l'agent infectieux au cours d'états évolutifs de la sclérose en plaques s'est révélée plus fidèle que la mise en évidence d'anticorps fixant le complément, ceux-ci n'intervenant sans doute qu'à l'occasion d'une défense marquée de l'organisme.

Nous avons été appelé, à l'occasion des examens histologiques du névraxe des animaux mordeurs, à affirmer depuis 1952 l'existence en France de toxoplasmoses animales, et récemment à préciser quelques formes cliniques de ces toxoplasmoses ([2]) et avons à nouveau attiré l'attention sur l'éventuelle responsabilité du toxoplasme dans certaines affections humaines ([3]). Il est probable que le haut degré de dispersion de la parasitose animale domestique n'est pas sans quelque incidence sur la contamination humaine.

Enfin, si le rôle du toxoplasme apparaissait comme fondamental dans l'étiologie de la sclérose en plaques (comme il peut apparaître dans l'étiologie d'autres affections du système nerveux et d'états pathologiques divers), la chimiothérapie du toxoplasme tentée par A. Sabin et J. Warren ([4]), sulfathiazol, dès 1941, par J. B. Cross ([5]), sulfone-mère, et par P. Giroud ([6]), terramycine, devrait être envisagée dans ces maladies humaines.

([1]) Ceci explique les nombreux essais positifs de transmission expérimentale à l'animal rapportés dans la littérature; l'interprétation de ces résultats semble possible à la lumière de nos constatations.

([2]) P. Groulade, G. Sergent et R. Béquignon, *Bull. Acad. vétér.*, 5 janvier 1956.

([3]) L'hypothèse avait été avancée pour la première fois par C. Levaditi, *C. R. Soc. Biol.*, 98, 1928, p. 297.

([4]) *J. Bact.*, 41, 1941, p. 80.

([5]) *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 76, 1951, p. 548.

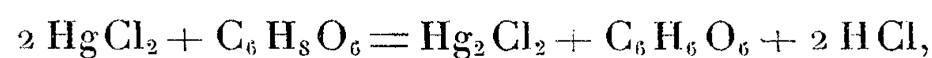
([6]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1457.

MÉDECINE. — *Utilisation de l'acide ascorbique comme antidote du sublimé.* Note de MM. **Milenko V. Šušcić** et **Zoran B. Maksimović**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Au cours des expériences faites précédemment sur le comportement chimique de l'acide ascorbique en présence de métaux lourds, on a observé entre autre, que le bichlorure de mercure (sublimé) ne se réduit pas à l'état de mercure (métal) sous l'action de l'acide ascorbique, comme c'est le cas pour le nitrate de mercure (II ou I). Au contraire, l'acide ascorbique ne réduit le bichlorure de mercure qu'à l'état de chlorure de mercure non dissous, c'est-à-dire de calomel. Nous avons essayé d'utiliser cette réaction de l'acide ascorbique comme un antidote du sublimé en cas d'empoisonnement, pensant que la réduction du sublimé à l'état de calomel se

ferait *in vivo* suivant le processus que nous avons pu observer *in vitro* au cours de nos expériences. En vue de procéder à l'examen pratique de ces postulats, des expériences ont été faites sur des rats blancs de laboratoire. On a fait absorber à des rats ([1]) à l'aide d'une sonde stomacale en caoutchouc, une quantité de sublimé considérée comme une dose léthale. Puis on a fait absorber à des rats ([2]) la même dose de sublimé, qu'on a fait suivre immédiatement d'une dose d'acide ascorbique. On a observé les effets produits par l'absorption du sublimé seulement, et ceux de l'absorption subséquente d'acide ascorbique. Ces expériences ont été faites de la manière suivante :

Les rats choisis avaient un poids moyen de 200 g. Aucune nourriture ne leur a été donnée pendant les 24 h précédant l'expérience car la présence d'aliments dans l'estomac atténue l'effet du sublimé. Comme dose léthale on a pris une quantité de sublimé correspondant à la dose léthale (100 %) pour un homme pesant 70 kg, soit 2 g. Comme dose léthale pour les rats on a pris la quantité proportionnelle au poids d'un rat par rapport au poids de l'homme, soit 0,0057 g. La quantité de sublimé donnée aux animaux correspond à une quantité de 2 à 6 fois plus grande que celle qui correspond à la dose léthale (0,0057 g), soit 0,0134-0,335 g de sublimé. Les rats faisant partie du groupe auquel on a fait absorber le sublimé seulement sont morts 1 à 6 h après. On a donné aux rats du deuxième groupe, aussitôt après leur avoir fait absorber le sublimé comme pour ceux du premier groupe, une quantité d'acide ascorbique de 30 à 40 fois plus grande que la quantité correspondant au rapport stychiométrique de la réaction du sublimé avec l'acide ascorbique



$$2\,HgCl_2 + C_6H_8O_6 = Hg_2Cl_2 + C_6H_6O_6 + 2\,HCl,$$

soit 0,088 à 0,352 g. Les animaux ont été examinés à intervalles réguliers au cours de l'expérience, depuis le moment de l'empoisonnement jusqu'au moment de l'absorption d'acide ascorbique. Tous les rats ayant absorbé le sublimé suivi d'une dose d'acide ascorbique ont survécu et se trouvent dans un état parfaitement normal (examinés 60 jours après l'expérience). Aucun des rats ayant absorbé uniquement le sublimé n'a survécu.

De ces expériences préliminaires nous avons conclu que l'acide ascorbique pourrait être utilisé comme antidote du sublimé en cas d'empoisonnement; il faudrait toutefois faire des recherches plus détaillées sur l'intervalle de temps qui s'écoule depuis le moment de l'empoisonnement, après lequel l'acide ascorbique peut toujours éliminer l'effet de poison du sublimé, ainsi que d'autres facteurs biologiques. L'action rapide de l'acide ascorbique est la conséquence de sa forte réaction en présence du sublimé et c'est pourquoi, en présence de l'acide ascorbique, le sublimé se réduit très rapidement à l'état de calomel. Ceci se produit *in vitro* et

peut se mesurer quantitativement. Les résultats des expériences faites sur les animaux montrent que cette réaction se produit également rapidement *in vivo*.

(1) M V. Šušić et Z. B. Maksimović, *Bull. Inst. Nucl. Sc.* « Boris Kidrich », Belgrade, 6, 1956.

(2) S. V. Suryanryyana Rao U. Veereswara Rao et G. Gopala Rao, *Z. Anal. Chem.*, 115, 1954, p. 90.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Localisation des athéromes dans l'athérosclérose spontanée ou expérimentale du Poulet.* Note de Mme **Thérèse Feyel-Cabanes**, présentée par M. Robert Courrier.

La localisation des athéromes paraît liée à la présence de ganglions sympathiques dans le voisinage immédiat de l'adventice des vaisseaux. La structure des cellules ganglionnaires varie selon l'état de l'athérome, les cellules dégranulées correspondant à des athéromes en période d'état et les cellules granulées à des athéromes guéris.

Dans leur importante monographie, L. N. Katz, J. Stamler et leurs collaborateurs (1) font une étude exhaustive de la maladie athéromateuse. Ils constatent la très grande analogie qui existe entre l'athérosclérose spontanée ou expérimentale du Poulet et la maladie humaine. Ils remarquent en particulier la fréquence des athéromes dans l'aorte musculaire — aorte thoracique ou aorte abdominale — et leur rareté dans l'aorte élastique, sans donner d'explication valable à cette localisation préférentielle. Nous avons eu l'occasion, au cours d'une expérimentation conduite par notre collègue C. Plotka, d'étudier plus de 100 aortes de poulets normaux ou athéromateux. Ce sont les résultats de cette étude systématique que nous apportons ici.

Les animaux ayant servi à l'expérimentation étaient des poulets mâles, de race Leghorn, âgés de 6 à 8 mois au moment de l'expérience. Les uns servaient de témoins, les autres étaient soumis à un régime comprenant 5 % d'huile d'arachide et 2 % de cholestérol incorporés à la ration. Lors du

---

EXPLICATION DES FIGURES.

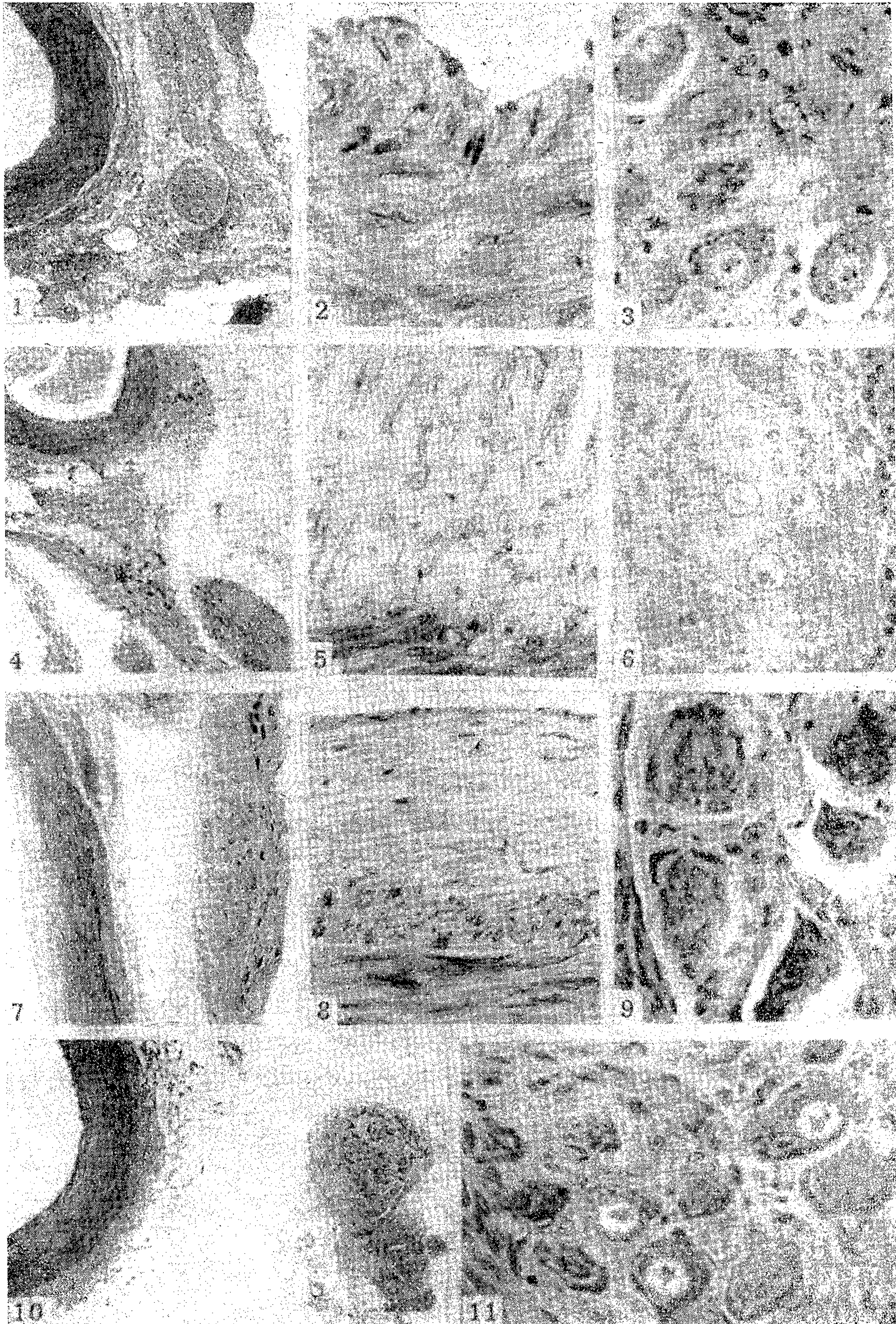
Fig. 1, 2 et 3. — Début d'athérome. Épaississement de l'intima. Début de dégranulation des cellules ganglionnaires du ganglion correspondant.

Fig. 4, 5 et 6. — Athérome en période d'état. Accumulation de « foam cells ». Cellules ganglionnaires totalement dégranulées.

Fig. 7, 8 et 9. — Athérome guéri. Les « foam cells » ont été remplacés par du tissu fibreux. Les cellules ganglionnaires sont riches en corps de Nissl.

Fig. 10 et 11. — Vaisseau normal. Cellules ganglionnaires granuleuses.

Fig. 1, 4, 7 et 10 : × 60. Fig. 2, 3, 5, 6, 8, 9 et 11 : × 500.



Transformations des cellules ganglionnaires en relation avec l'athérosclérose dans l'aorte abdominale.

sacrifice, l'aorte était prélevée à partir du cœur jusqu'à la bifurcation des artères iliaques. Le vaisseau fragmenté était fixé au Bouin-Duboscq, coupé en série à 5 μ, une coupe était collée toutes les 40 coupes et les préparations colorées à l'hématoxyline phosphotungstique de Mallory.

L'examen macroscopique du vaisseau ouvert fait apparaître une plus grande abondance des athéromes dans l'aorte abdominale. L'étude histologique des régions athéromateuses montre que les lésions sont toujours situées dans le voisinage immédiat d'un ganglion sympathique (*fig.* 1, 4 et 7). Une étude en série complète d'aortes d'animaux témoins ou traités nous permet de constater que les ganglions sympathiques propres au vaisseau ne sont pas répartis également tout le long du vaisseau. Si l'on rapporte à une unité de longueur, 1 cm de vaisseau par exemple, le nombre de ganglions repérés sur les coupes, on trouve :

2 à 3 ganglions dans l'aorte élastique;

2 à 4 ganglions dans l'aorte thoracique;

4 à 7 ganglions dans l'aorte abdominale.

Le nombre d'animaux étudiés étant importants (135 poulets) et les résultats étant très constants, on peut considérer que cette observation a une valeur statistique.

Si l'on examine les cellules ganglionnaires des ganglions correspondant à des athéromes à différents stades de leur évolution, on constate le fait suivant : à des athéromes en période d'état (*fig.* 4 et 5) correspondent des cellules ganglionnaires dégranulées (disparition à peu près totale des corps de Nissl) (*fig.* 6); à des athéromes guéris (*fig.* 7 et 8) ou à des vaisseaux sains (*fig.* 10) correspondent des cellules riches en enclaves (*fig.* 9 et 11) (²).

(¹) *Experimental atherosclerosis*, Ch. C. Thomas publisher, 1953, Springfield, Illinois (U. S. A.).

(²) Les microphotographies ont été réalisées par J. Dollé.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géographie et Navigation, par l'organe de M. **Georges Durand-Viel**, remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Emmanuel de Martonne* :

En première ligne............	M. **Pierre Tardi**.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*......	MM. **Roger Brard**. **André Gougenheim**. **Jean Vignal**.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*......	MM. **Jacques Bourcart**. **William Loth**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

Sur la proposition de son Bureau, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis à M. le Ministre des Affaires étrangères :

L'Académie des sciences,

Considérant que les travaux scientifiques français sont mal connus à l'Étranger et que cela paraît résulter :

d'une part, de ce que les publications scientifiques françaises y sont insuffisamment répandues,

d'autre part, de ce que les attachés culturels, n'étant pas toujours des hommes de science, sont parfois mal informés des travaux à faire connaître et des mesures les plus efficaces à prendre pour atteindre ce but, soit par l'organisation de conférences, soit en agissant pour que les publications scientifiques françaises parviennent dans les principaux centres de recherches,

Émet le voeu,

que tous les attachés culturels des Ambassades, s'ils ne sont pas scientifiques eux-mêmes, aient du moins auprès d'eux un adjoint scientifique,

L'Académie suggère, en outre, que pour faciliter le recrutement, parmi les savants en activité, des attachés culturels scientifiques ou de leurs adjoints, la durée de la mission de chacun pût être limitée, ce qui aurait aussi l'avantage de les choisir successivement dans des disciplines différentes.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 9 janvier 1956.)

Note présentée le 4 janvier 1956, de M. *Josef Hrachovec*, Sur les allométries de croissance de divers organes et tissus chez le Lapin :

Pages 299 et 300, la première ligne de la page 300 doit être intercalée entre les deux dernières lignes de la page 299. *Il faut lire* : et qui témoigneraient du passage d'une période de croissance à une autre. Nous considérons donc que ces différences d'évolution des poids relatifs des divers organes et tissus, en particulier l'existence de maxima....

(*Comptes rendus du* 6 février 1956.)

Note présentée le 30 janvier 1956, de M. *Tudor Ganea*, Revêtements et multi-cohérence ; application à un problème de Borsuk :

Page 728, 3e ligne, *au lieu de* $r(X_1^m) = 0$, *lire* $r(X_1^m) = 1$.

Comité secret : Compte rendu, par M. *Louis de Broglie*, des premiers travaux du Comité consultatif du Langage scientifique :

Page 840, avant-dernière ligne du texte, *au lieu de* polyamine, *lire* polyamide.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 MARS 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **JEAN PIVETEAU**, élu Membre de la Section de Géologie le 30 janvier 1956, en remplacement de M. *Albert-Michel Lévy*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences chimiques et naturelles. M. le Président donne lecture de la Note publiée au *Journal officiel de la République française* annonçant que, par le décret du 29 février 1956, son élection a été approuvée, il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **GEORGES CHAUDRON** signale à l'Académie la présence de M. GEORGES SCHWAB, recteur de l'Université de Munich; M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

ETHNOMYCOLOGIE. — *Les champignons divinatoires recueillis par Mme Valentina Pavlovna Wasson et M. R. Gordon Wasson au cours de leurs missions de* 1954 *et* 1955 *dans les pays mije, mazatèque, zapotèque et nahua du Mexique méridional et central.* Note de M. **ROGER HEIM**.

Au cours d'un premier voyage dans le pays mazatèque, en 1953, Mme V. P. Wasson et M. R. Gordon Wasson recueillirent pour la première fois divers échantillons d'Agarics hallucinogènes, au pouvoir narcotique et enivrant, utilisés, crus ou secs, par les sorciers de Huautla de Jiménez pendant des cérémonies rituelles d'origine précolombienne. Nous en avons livré récemment la détermination (1). Depuis, durant plusieurs expéditions chez les Indiens Mijes, Zapotèques et Mazatèques (dans l'État de Oaxaca) et Nahuas (dans l'État de Mexico), M. Gordon Wasson, seul (1954) ou accompagné de sa femme (1955), put enrichir largement ses premières récoltes et observations. L'examen des échantillons ainsi réunis, qu'il a

bien voulu nous confier, s'est ajouté ainsi à la documentation précédente, et nous a conduit à la présente mise au point.

1. C'est en juin 1954 que M. Gordon Wasson réunit dans la tribu des Mijes, à Mazatlán, une nouvelle documentation sur les usages auxquels les champignons divinatoires donnaient lieu, selon des pratiques quelque peu différentes de celles du pays mazatèque. Trois espèces ianthinosporées y étaient associées, que nous reçûmes par la suite en mauvais état.

La première, d'après M. G. Wasson, porte le nom indigène de *pi : tpa* (« pareil à un fil »). Nous l'identifions au *Psilocybe mexicana* nob., n° 3 du pays mazatèque. Le champignon vient dans l'herbe des forêts mêlées de chênes et de pins; il est un peu plus pâle que le précédent, son pied brun clair, de 5-9×0,1-0,15 cm, non séparable du chapeau mucroné dont le revêtement est sec, adné, jaunâtre puis gris brun, mat; la saveur est acrescente; les lames apparaissent brun foncé, échancrées, les cystides marginales fusiformes-ventrues, parfois munies d'un fin agglomérat sommital absorbant le bleu coton C4B; les spores de 8,5-11,3×6-7,8×5,2-7 μ, sont ellipsoïdes, quelquefois au contour subtilement hexagonal, jaunâtre clair vues isolément et à membrane quadruple, à large pore non débordant (1,7 μ).

La deuxième espèce désignée sous le nom de *atka : t* (« alcade »), propre au même habitat, rattachée à la même classe par les autochtones, montre un chapeau de 0,6-1,8 cm de diamètre, conique puis aplani, à revêtement brun noir, non séparable, glabre, à pied grêle, concolore, de 2,5-5×0,15-0,2 cm, épaissi à la base, fibreux, une chair ocre à brun, des lames brun noir, assez épaisses et distantes, débordantes, adnexées, aux cystides marginales fusiformes-étroites, parfois lécithyformes, à fin dépôt amorphe terminal absorbant le bleu coton; les spores, pâles au microscope, lenticulaires, mesurent 4,8-6,5 (-7)×3,6-4,8 μ en profil frontal ficiforme, ×2,8-3,6 μ en dorsiventral amygdaliforme. Nous nommons cette espèce, proche des *Deconica*, *Psilocybe cordispora* nob..

Dans le *kongk*, terricole, au chapeau plus jaune et plus grand, au pouvoir hallucinogène plus élevé, les spores, cordiformes mais non comprimées, variables de silhouette et de dimensions, plus larges, mesurent 5,5-9-10× (4-) 4,7-6-7,5×4-4,8 (-6,2) μ.

2. Une nouvelle expédition en pays mazatèque, avec Huautla de Jiménez comme centre, en fin juin 1955, permit à M. et Mme Wasson de réunir de très précieuses observations sur les effets de l'absorption de certains Agarics divinatoires, d'en éprouver eux-mêmes les manifestations, et de préciser les détails des cérémonies rituelles. Des matériaux assez abondants, à l'état sec et en liquide conservateur, me furent ainsi communiqués dont voici les déterminations :

Les nos *ma.* A et B (« angelitos ») s'appliquent encore au *Psilocybe mexicana* (spores : 9-11×5,7-7,5×5-6,7 μ).

Les nos *ma.* C, D, DD, M et N correspondent à une jolie espèce de *Conocybe*, appelée *ta' a³ ya²* (« attaché à l'arbre »), identique au n° 5 de 1953, et qui croît sur le bois mort. Elle offre un chapeau campanulé, de 1,3-2,3 cm, orangé roux, des lames safranées, un pied grêle (2-4,5 × 0,15 cm), blanchâtre nuancé au milieu de rosé sale, des spores ocre vif vues isolément, obovoïdes, parfois à profil subtilement hexagonal, à large pore germinatif non débordant (1,8 μ), à triple membrane, et mesurant selon les récoltes : 11,5-13,5 × 7-8,5 × 6-8 μ, 12-16,5 (-18) × 9-11 (-12) × 6,5-9 (-12,5) μ, 12,5-16,5 × 8,5-10,5 × 8-9 (-10,5) μ, (11-) 13-15 × 8,5-10 × 7,5-9 μ; les basides sont bispores et munies d'énormes stérigmates spiniformes de 5-6 × 3-4,5 μ; les poils d'arête, généralement en quille, se terminent alors par un sphérule de 3,4-4 μ de diamètre (porté par un pédicelle court); les laticifères ne sont pas rares dans la chair; le revêtement piléique est constitué de grosses cellules piriformes-subglobuleuses, larges de 14-16 μ, et celui du pied par des cellules en quille. Très proche de l'espèce boréale *Conocybe siliginea* J. Schaef., ce champignon, à spores pareillement polymorphes, mérite d'être désigné sous le nom de *Conocybe siligineoides* nob..

Les nos *ma.* E et F correspondent à des Ianthinosporés à spores cordiformes non lenticulaires et pâles : (5,5-) 6-8 × 4,5-6 (-7) × 4-5,3 μ, probablement identiques au *kongk* des Mijes, mais reçus, comme ce dernier, à l'état de frustules sèches indéterminables.

M. et Mme G. Wasson retrouvèrent abondamment en juin 1955 le champignon n° 1 de 1953. Les carpophores croissent sur l'humus ou sur les résidus de canne à sucre (*mulch of bagasse*), émergeant profondément de ce substratum. Ce sont eux qui furent utilisés lors des cérémonies nocturnes auxquelles M. Gordon Wasson, sa femme et sa fille, furent associés à Huautla, et dont l'absorption leur révéla des effets hallucinatoires extraordinaires, le 29 juin 1955 et les jours suivants.

A ces champignons de la *bagasse*, récoltés auprès d'un *trapiche*, ou moulin destiné au traitement de la canne à sucre, se rattachent trois formes quelque peu distinctes, mais à inclure indubitablement toutes trois dans la large coupure générique *Geophila* Quél. qui groupent Strophaires, Psilocybes et Nématolomes. L'une (*nos ma.* H, J, JJ) révèle les spores cordiformes-obovoïdes à peine aplaties, et paille isolément, à membrane épaisse (1,4 μ) et triple, propres aussi aux exemplaires E, F et au *kongk*, avec les poils d'arête caractéristiques, fusiformes ou amincis vers un globule apical prenant le bleu coton; elles mesurent ici (5,5-) 6-7 (-8,5) × 4,5-6 × 4-5 μ. L'autre, *ma.* L, montre, sur sporée violet foncé (K. 90), des spores petites et fragiles, subisodiamétriques, cordiformes subglobuleuses, parfois à peine hexagonales en profil frontal, amygdaliformes, aiguës au sommet en dorsiventral, de 5-6,3 × 4-5,2 × 3,5-4,7 μ, avec pore un peu débordant et assez étroit (1,1 μ); cette espèce, appelée *'nti¹ ki³ so¹* (« avalanche ») par les

Mazatèques, appartient également à la classe des « champignons enivrants des shamanes ». La troisième, *ma.* G, K, possède des spores plus grosses (7,5-) 8-10 (-12) × (5,3-) 5,7-7 (-8,5) × 5-6,5 μ; c'est elle qui a joué le rôle essentiel durant les cérémonies rituelles. Ces champignons G et L présentent un chapeau de 3 à 6 cm de diamètre et plus, bombé, convexe à faible umbo, couleur jaune de miel ou brun cuivré, au centre noircissant, à revêtement séparable, glabre, visqueux, brillant, à marge droite, incurvée tout d'abord, entière, lisse, un stipe solide, de 5-8 cm, légèrement aminci vers le haut sur l'adulte, non séparable du chapeau, glabre, un peu visqueux, blanc, puis brunissant au sommet, lisse, à fibres droites, canaliculé chez les jeunes puis largement creux et à épais cortex se séparant très aisément de la chair, des lames et lamellules minces, étroites, tenaces, et longtemps très claires, une chair blanchâtre, immuable, cartilagineuse. Ajoutons un renseignement précieux : des photographies d'un groupe de champignons venant sur *bagasse* (K), utilisés au cours des cérémonies à Huautla, consommés et éprouvés par M. et Mme Wasson, révèlent chez les jeunes exemplaires un chapeau blanchâtre ou brun clair et un pied noircissant en haut où il est d'abord plus épais, entièrement enveloppé d'un voile blanc, cohérent, cortiniforme, soyeux-floconneux, enserrant le bord du chapeau, et bientôt fugace. Nous caractériserons cette espèce de *Geophila* sous le terme de *Psilocybe Mazatecorum* nob., cette désignation, propre sans doute aux n^os H à L, et n'étant peut-être que provisoire.

3. L'expédition de fin juillet 1955 en pays zapotèque (Sierra Costera) a permis d'élargir les investigations de M. et Mme G. Wasson vers le Sud de l'État de Oaxaca.

Les n^os *za.* A et B s'appliquent encore au *Psilocybe mexicana.*

Le n° *za.* C concerne une petite espèce de couleur foncée, aux lames probablement gris noir, à revêtement piléique un peu visqueux, aux basides tétraspores, aux grandes spores jaunes sous le microscope, à quadruple membrane dont une endospore brun rouge, mesurant 10,5-17 × 7-9 × 6-9 μ, caractérisées par leurs dimensions, leur forme obovale en profil frontal, amygdaliforme souvent marquée d'une striction selon le plan médian en profil dorsiventral, à large pore germinatif (2,2 μ). La chair est constituée de cellules et hyphes volumineuses, le revêtement piléique apparaît gélifié. Le champignon est encore caractérisé par la présence d'énormes cystides faciales non oxalifères, ovoïdes, absorbant intensément le bleu coton C4B, à membrane mince, de 34-52 μ de long, larges de 12-17 μ, pédicellées et se terminant brusquement en un bec étroit atteignant 5-7 μ de long. Elles rappellent les cystides de certains *Drosophila*, comme *coprobia* Lge., ou du *Psilocybe cystidiosa* Peck. Nous avons appelé cette forme *Psilocybe macrocystis* nob.

Une autre espèce de champignon fut utilisée par le *curandero* Aristeo

Matias au cours des cérémonies rituelles et nocturnes du 21 juillet 1955. 25 paires de chapeaux de ce champignon sec — soit 50 exemplaires — furent consommées, après immersion dans l'eau. Nous savons que ces champignons, dont nous n'avons reçu que des fragments desséchés, sont noirs à l'état frais, et qu'ils croissent sur les bords des lieux marécageux (*ciénagas*), considérés comme sacrés par les Indiens. Les échantillons n[os] *za.* D et E offrent les mêmes spores faiblement lenticulaires, respectivement de 6-8×5-6,5×3,7-4,7 et 5,8-7,8×5-6,2×4-5 μ, à membrane relativement très épaisse. L'échantillon *za.* F, conservé frais, en liquide, montre des spores non lenticulaires et plus étroites, 5,5-8,5×3,2-4,2×3-4 μ.

Le n° *za.* G est une grande espèce, recueillie comme les précédentes à San Agustín Loxicha, le 21 juillet 1955, dans un semblable terrain marécageux. Le diamètre piléique atteint 10 cm, le revêtement est sec, mat, glabre, non séparable et jaune, la marge lisse, à la fin relevée; le pied, flexueux, atteint 10 cm sur environ 1 cm; il est malaisément séparable du chapeau, fibrilleux et brun, largement creux, fibreux, lisse, les lames sont noirâtres et peut-être pommelées, la chair est blanche, à odeur et saveur « âcres ». Ce champignon, d'après M. Wasson, porte le nom de *piule de barda* ce qui signifie « narcotique de la couronne d'épines de Jésus-Christ », ou de *mbey san* (« champignon saint »). Les spores de cette espèce sont un peu comprimées et d'un jaune assez vif sous le microscope : 5,5-8×4,3-5×3,7-4 (-5) μ. Les poils marginaux sont fusiformes ; leur terminaison effilée est encapuchonnée par une substance prenant le bleu lactique. Nous la désignerons sous le nom de *Psilocybe Zapotecorum*.

4. L'expédition dans le pays nahua s'est déroulée d'abord (9 juillet 1955) à 60 km de Mexico, au cœur de la contrée des Aztèques, dans le village de San Pedro Nexapa, situé à 2 400 m d'altitude. Une seule espèce d'Agaric, recueillie sur les pentes du volcan Popocatepetl, à environ 600 m au-dessus du village, est consommée, selon M[me] et M. G. Wasson, en même temps que des graines nommées *colorin*, qui semblent posséder des effets pareillement psychiques. D'autres champignons, recueillis à l'état sec, à Tenango, dans la vallée de Toluca, appartiennent, d'après leurs spores, à une même espèce, distincte de la précédente. Le n° *na.* A, provenant de San Pedro Nexapa, près d'Amecameca, offre des spores ellipsoïdes-allongées et non lenticulaires de 10-13,3 (-14,5)×6-7 (-8,3)×5,5-7 (-7,7) μ, atteignant parfois 16-6,5 μ, plus longues et relativement plus étroites que celles du *Psilocybe mexicana*. Les n[os] *na.* B (*hombrecillos* = petit homme; plus petit) et C (*mujercillas* = petite femme; plus large), de Tenango, révèlent l'un et l'autre des spores plus petites, à la fois courtes et plus étroites, mais homothétiques aux précédentes : 6-9×3,7-4,5 (-4,8-5,7)×3,2-4 μ. Nous désignerons ces champignons respectivement sous les noms de *Psilocybe mexicana* var. *longispora* (A) et var. *brevispora* (B, C).

5. De l'ensemble de cette documentation, il était très difficile de tirer des conclusions d'ordre systématique définitives. L'état incomplet des échantillons, l'insuffisance des données descriptives prises sur le frais, les difficultés habituelles d'étude et d'interprétation des représentants des genres ianthinosporés, auxquels se réfèrent nos spécimens, ont rendu notre tâche indiscutablement malaisée. La mise au point précédente ne saurait être considérée que comme une première approximation dans nos investigations que seul un examen approfondi sur le terrain permettra de compléter et de préciser. Cependant, nous croyons pouvoir résumer ici cette étude :

1° Il est inexact de dire que le seul champignon sacré des Aztèques est un *Panæolus*. L'ensemble des champignons à effets divinatoires, ou — pour certains peut-être — prétendus tels, utilisés dès l'époque précolombienne dans des cérémonies altérées plus tard par l'influence de l'Église catholique, englobe une dizaine d'espèces ou de formes se rattachant à un large groupe auquel appartiennent quatre genres différents dont les parentés étroites, au sein des Agaricacés, sont indiscutables : *Conocybe* Fayod (une espèce), *Stropharia* sensu Fries (1), *Psilocybe* sensu Quélet, Pat. (plusieurs), *Panæolus* Fries (2). En effet, si les Conocybes sont ochrospores, les *Panæolus* mélanospores, les deux autres genres ianthinospores, ces distinctions de coloration sporale n'ont pas, parmi ces Chromosporés, une importance comparable à celle des Rhodosporés et Leucosporés.

2° Les déterminations s'appliquent d'une part à sept représentants de ces genres : *Stropharia cubensis* Earle, *Conocybe siligineoides* Heim, *Psilocybe mexicana* Heim, *Psilocybe cordispora* Heim, *Psilocybe macrocystis* Heim, *Panæolus sphinctrinus* Fries (coll. Schultes), *Panæolus fimicola* sensu Ricken, Lange. D'autre part, nous rattachons encore au genre *Psilocybe* l'espèce croissant sur la *bagasse* (*Ps. Mazatecorum*) et celle des lieux marécageux (*Ps. Zapotecorum*).

3° Ce n'est pas sans hésitations que nous avons réuni sous le terme générique de *Psilocybe* — restreint au sens de Quélet et de Patouillard, et excluant les vrais Strophaires — toute une série de *Geophila* exannulés, caractérisée par la sporée brun orangé violet foncé (« tête de nègre »), par la spore jaune clair, relativement petite et obovoïde-subcordiforme non lenticulaire, enfin par l'absence de cystides faciales (sauf chez le *Ps. macrocystis*) et la présence de poils marginaux fusiformes et d'exsudat apical colorable au bleu coton. Ces *Geophila*, beaucoup plus tenaces que les *Drosophila* et à revêtement piléique filamenteux, constituent le groupe le plus remarquable parmi les Agarics divinatoires mexicains, mais aussi un amalgame de formes très difficiles à séparer et à caractériser en l'absence de carpophores examinés frais ou en culture. L'un d'eux garde un intérêt remaqualbe : le *Ps. Mazatecorum*, à voile blanc cortiniforme abondant à l'état jeune, a révélé, par son usage, à M. et Mme Wasson, les effets sensa-

tionnels d'hallucinations colorées, qui apportent une preuve définitive au bien-fondé de la réputation de ces Agarics.

4° A côté du *Psilocybe mexicana*, fort répandu chez les Mazatèques et les Mijes, nous retrouvons chez les Nahuas deux Psilocybes dont les variations sporales peuvent conduire à penser, soit qu'il existe plusieurs formes voisines du même *Psilocybe* (*longispora, brevispora*), soit que la même espèce — *mexicana* — offre une variabilité sporale très appréciable.

5° Il convient de signaler enfin que, selon M. et Mme Wasson, un caractère commun unirait les diverses espèces de champignons enivrants des Indiens Mexicains : le goût un peu âcre de la chair.

En conclusion, les expéditions de Mme et M. G. Wasson et l'étude des échantillons qu'ils ont recueillis et que nous avons examinés conduisent à des remarques inédites et d'un intérêt exceptionnel au point de vue psychique, médical, ethnologique et mycologique. A ce dernier propos, auquel sont liées nos propres observations au laboratoire, ces champignons dont certains révèlent, d'après V. P. et G. Wasson, des propriétés hallucinatoires analogues à celles de la mescaline, tirée du peyotl, offrent encore : un curieux apparentement dans leur diversité générique, certains une position taxinomique insoupçonnée, parfois un polymorphisme sporal, et *tous* — sauf les deux *Panæolus* — une pigmentation sporale exceptionnellement pâle; enfin leur usage est étrangement localisé à la même région du globe.

Quant à leur composition chimique, à part une Note succincte de Santesson (2) propre à la prétendue existence d'un glucoside dans un *Panæolus* mexicain, la bibliographie est restée muette jusqu'ici à ce sujet. En tout cas, nous savons aujourd'hui avec certitude que les Aztèques ont conservé l'usage ancestral de leurs champignons à effets hallucinogènes exactement comme les Chichimèques ont encore recours au cactus appelé peyotl, dont l'action est comparable. L'ensemble de ces faits ouvre par conséquent à des études ultérieures tout un domaine encore à peine abordé de l'ethnomycologie, de la chimie analytique et de la pharmacodynamie.

(1) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 965.
(2) C. G. Santesson, *Arch. Botanik*, 29*a*, n° 12, 1939, p. 1-9.

CYTOLOGIE. — *L'ultrastructure des chromosomes et son évolution au cours de la spermiogenèse d'*Helix pomatia. II. *Le spermatozoïde*. Note de M. **Pierre-P. Grassé**, Mlle **Nina Carasso** et M. **Pierre Favard**.

Après avoir montré l'ultrastructure des chromosomes et ses modifications dans la spermatide de l'Escargot (1), il nous reste à décrire les mêmes organites et leur comportement dans le spermatozoïde.

Les chromosomes déspiralisés de la spermatide très âgée à noyau oblong, stade auquel nous avons arrêté notre description précédente, forment dans des plans transversaux à l'axe principal du noyau, des boucles, des méandres nombreux et accusés (*fig.* 1). Mais tandis que le noyau s'allonge de plus en plus, les chromosomes très fortement polarisés par le centrosome postérieur, tendent à devenir rectilignes et parallèles au grand axe; cette nouvelle ordonnance se fait à partir de leurs points d'insertion ou de contact sur la base du noyau, soulevée en cul de bouteille par le centrosome. Sur une même coupe, il est aisé de voir les secteurs basilaires des chromosomes rectilignes, et les secteurs distaux encore bouclés, circonvolutionnés.

Peu à peu les méandres s'effacent et les chromosomes vont en ligne droite de la base au sommet du noyau où ils se replient sur eux-mêmes pour refaire le même chemin en sens inverse, et cela plusieurs fois (*fig.* 2 à 6). Le centrosome antérieur, qui se tient à l'avant du noyau de la spermatide et du spermatozoïde, n'a aucune action polarisante sur les chromosomes. Il convient cependant de signaler que le reploiement du chromosome ne se fait point toujours au sommet du noyau mais souvent il se produit à des niveaux inférieurs (*fig.* 6). Notons que les chromosomes s'alignent dans une des moitiés du noyau plus tôt que dans l'autre (*fig.* 2 et 3).

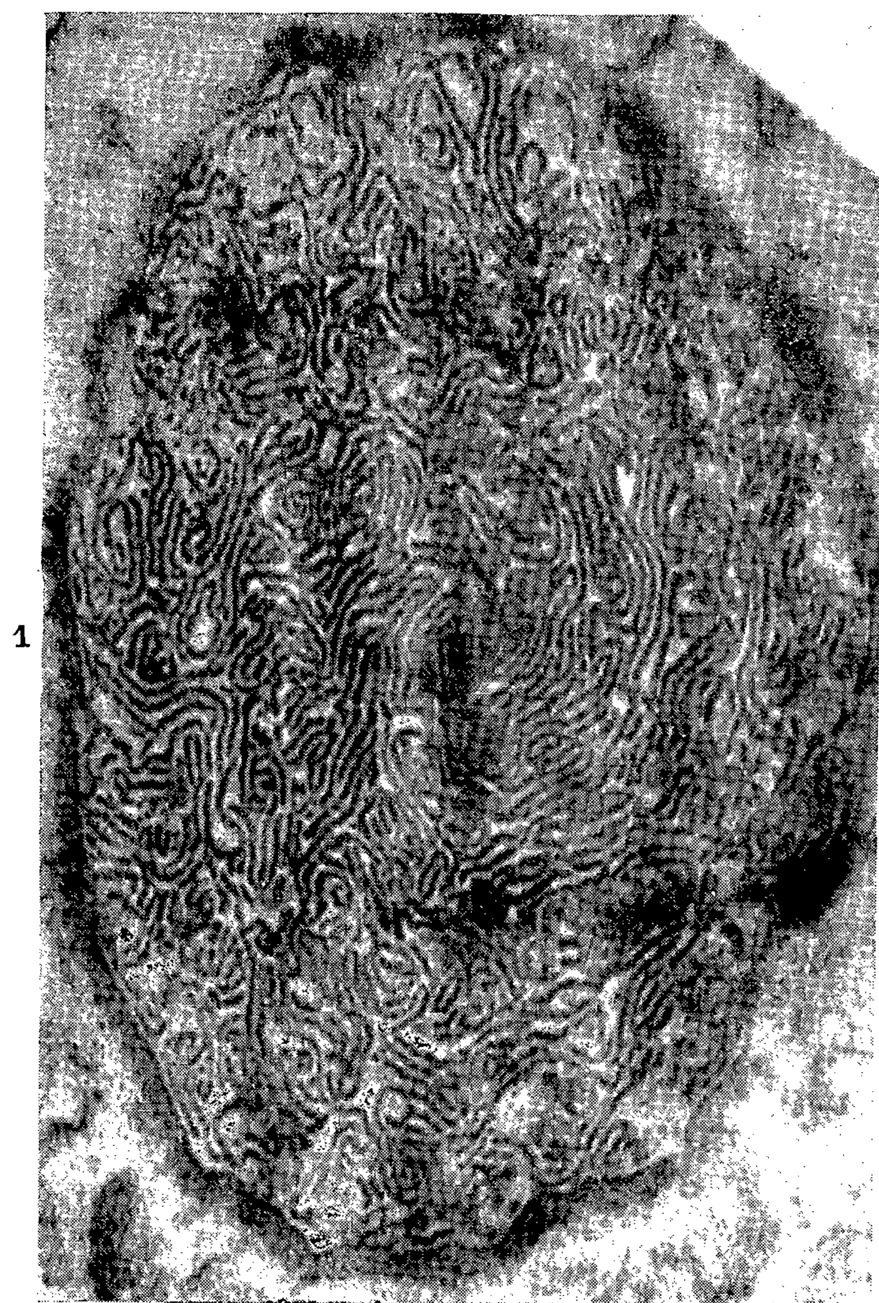
Les chromosomes, ou mieux chromatides puisqu'ils sont dédoublés, conservent la structure que nous avons fait connaître précédemment : ce sont des filaments très délicats, également épais sur toute leur longueur (moins de 100 Å de diamètre) et apparemment homogènes (*fig.* 1 à 5).

Nous sommes bien sûrs qu'il s'agit de filaments et non de rubans ou de membranes étroites. Les coupes transversales des noyaux à chromosomes alignés apparaissent comme des semis de grains uniformément répartis : chaque grain ou point correspond à la section transversale d'un filament (*fig.* 7).

Dans le noyau au terme de son élongation, les filaments chromosomiques forment un faisceau très dense que seule la microscopie électronique peut résoudre en ses éléments constitutifs.

Nous avons compté sur les coupes transversales des spermatozoïdes, avant le stade de l'engluage (*voir* plus bas), environ 1800 points, ce qui donne autant de segments chromosomiques. Le nombre des chromosomes d'*Helix pomatia* est de 27 (confirmation des données de Perrot et Perrot, 1937 [2] par dénombrement sur frottis traités selon la technique de Feulgen); étant donné le dédoublement, nous comptons 54 chromatides dont la longueur moyenne peut être évaluée à 230 μ (la tête du spermatozoïde mûr, acrosome non compris, mesure 7,5 μ de long).

Bientôt un phénomène nouveau se produit qui va rendre les filaments chromosomiques indistincts. Ceux-ci donnent l'impression de s'accoler les uns aux autres ou plus exactement de s'engluer dans la substance









μ

PLANCHE II.

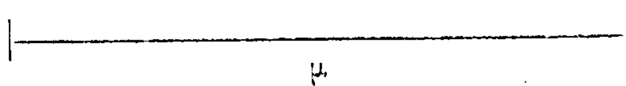
6

7

8

5

9



fondamentale qui emplit le noyau. Cette transformation s'opère très progressivement et nous avons pu la suivre sur nos coupes. On notera que, même dans des zones fortement engluées, il reste possible de reconnaître les filaments chromosomiques et telle partie de la photographie semblant homogène, examinée à la loupe, montre encore les filaments qui paraissent perdre un peu de leur osmiophilie (*fig.* 8). Finalement chromosomes et substance fondamentale forment une masse homogène, uniformément osmiophile, dans laquelle les filaments sont indiscernables (*fig.* 9).

Selon nous, il n'y a aucun doute que les filaments demeurent présents dans la tête du spermatozoïde mais ils sont enrobés par un suc nucléaire de même osmiophilie qu'eux-mêmes, ce qui a pour conséquence de rendre impossible la détection des chromosomes par le microscope électronique.

EXPLICATION DES FIGURES.

Tous les clichés ont été pris à un grandissement direct de 20 000, sauf le cliché 7, pris à 30 000, à l'aide du microscope électronique RCA EMU 3 A. Les photographies correspondent toutes au grandissement de 50 000.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe transversale du noyau d'une spermatide âgée, avec chromosomes filamenteux dessinant de nombreuses boucles enchevêtrées. Remarquer, principalement dans la partie supérieure de la photographie, les très nombreux points correspondant à des sections transversales de filaments chromosomiques.

Fig. 2. — Coupe oblique d'une spermatide âgée, passant au niveau du centrosome postérieur. Chromosomes décrivant encore de nombreuses boucles; début d'alignement dans la partie droite de la coupe.

Fig. 3. — Coupe presque longitudinale d'une spermatide encore plus âgée. Dans la partie droite de la section, presque tous les chromosomes sont rectilignes et alignés selon le grand axe. Dans la partie gauche, les chromosomes dessinent encore de nombreuses boucles.

Fig. 4. — Coupe longitudinale d'un spermatozoïde; région postérieure d'une tête mesurant dans son ensemble 7,5 μ de long. Les chromosomes sont presque tous rectilignes et alignés selon le grand axe du noyau. Remarquer cependant, dans la région axiale, une boucle écartant quatre chromatides aligné.

PLANCHE II.

Fig. 5. — Autre coupe longitudinale de la partie postérieure d'une tête de spermatozoïde montrant bien les filaments chromosomiques alignés selon le grand axe du noyau.

Fig. 6. — Coupe longitudinale de la région antérieure de la tête d'un spermatozoïde. Chromosomes se repliant sur eux-mêmes et dessinant des boucles à divers niveaux (disposition très différente de celle observée au pôle postérieur du noyau, où les chromosomes sont fortement polarisés par le centrosome).

Fig. 7. — Coupe transversale du noyau d'un spermatozoïde. Les filaments chromosomiques, coupés transversalement, apparaissent sous la forme de points.

Fig. 8. — Coupe longitudinale du noyau d'un spermatozoïde très âgé. Suc nucléaire et filaments chromosomiques tendent à acquérir une égale osmiophilie. De place en place, on discerne cependant bien les filaments.

Fig. 9. — Coupe transversale du noyau d'un spermatozoïde mûr dans sa partie très postérieure. Aspect homogène. Les filaments chromosomiques ne se distinguent plus du suc nucléaire.

Voici notre conclusion :

Au cours de la spermiogenèse, peu après la poussée du flagelle postérieur, les chromosomes se montrent sous la forme de délicats filaments qui s'insèrent sur la membrane de la base du noyau, située au voisinage du centrosome postérieur qui polarise les dits chromosomes. Les chromosomes d'abord fortement ondulés deviennent rectilignes mais plus longs que le noyau, se replient plusieurs fois sur eux-mêmes. A ce stade, ils nous ont paru être complètement déspiralisés (c'était l'objet d'une première Note) (3). Puis, ils se circonvolutionnent dans des plans perpendiculaires au grand axe, (boucles d'abord courtes puis plus amples), tout en restant polarisés dans la région basilaire par le centrosome postérieur. C'est alors, selon nous, qu'ils subissent un clivage longitudinal par lequel un chromosome donne deux chromatides [*voir* Note précédente (1)]. Ensuite, pour la deuxième fois, les filaments chromosomiques deviennent rectilignes et se disposent, repliés plusieurs fois sur eux-mêmes, parallèlement au grand axe du noyau. A ce stade, la spermatide est devenue spermatozoïde. Les chromosomes ensuite sont englués par le suc nucléaire, dont le microscope électronique après fixation osmique ne permet plus de les distinguer.

Nous rapprocherons de nos observations, les résultats publiés par Wilkins et Battaglia (4), examinant les têtes de spermatozoïdes de *Sepia* aux rayons X, en lumière infrarouge et en lumière polarisée, et qui concluent que, dans les spermatozoïdes de ces Céphalopodes « des molécules de nucléo-protéines sont orientées parallèlement au grand axe du gamète ».

Nous sommes loin des conceptions théoriques qui prétendaient que les chromosomes existaient sous une forme métaphasique dans la tête du spermatozoïde et se disposaient bout à bout en chaîne linéaire (pour *Drosophila*, Gowen et Gay, 1933 (5); Cooper, 1952 (6). Récemment Herkowitz et H. J. Muller (1954) (7), toujours sur une base théorique, ont suggéré que les chromosomes, dans un état mitotique (métaphore?), se chevaucheraient, s'intriqueraient dans la tête du spermatozoïde de la Mouche du vinaigre. Ce n'est sûrement pas le cas, au moins chez les Mollusques pulmonés. Il est vraisemblale que toutes les données concernant la longueur et le volume des gènes seront à reconsidérer étant donné les structures chromosomiques que nous venons de révéler.

(1) P.-P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 971.
(2) J.-L. Perrot et M. Perrot, *Rev. Suisse Zool.*, 44, p. 201-207.
(3) P.-P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1430.
(4) M. H. F. Wilkins et B. Battaglia, *Biochimica et Bioph. Acta*, 11, 1953, p. 412-415.
(5) K. W. Cooper, *Yearb. Phil. Soc.*, 1952, p. 146-147.
(6) J. W. Gowen et E. H. Gay, *Genetics*, 18, 1933, p. 1-31.
(7) I. H. Herskowitz et H. J. Muller, *Genetics*, 39, 1954, p. 836-850.

RAYONS COSMIQUES. — *Puissant flux solaire nocturne de rayons cosmiques pénétrants*. Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur a observé à Bagnères (+ 550 m) le 23 février 1956 à 3 h 43 mn T. U., au moyen de trois appareils indépendants, enregistrant diverses composantes du rayonnement cosmique, un brusque flux exceptionnellement intense, ayant persisté près d'une demi-heure.

Depuis le 19 novembre 1949 ([1]) il n'avait pas été observé d'émission solaire de rayons cosmiques, l'activité du Soleil étant demeurée faible, mais depuis quelques semaines, deux vastes zones de taches de haute latitude : $\pm$ 20°, présentaient une vive évolution. Le 23 février, trois appareils enregistreurs indépendants ont accusé soudainement, à 3 h 43 mn T. U., un flux fugace de rayonnement d'une intensité jamais encore observée jusqu'à ce jour.

Le premier est le variomètre à chambre d'ionisation géante de 120 l, chargée d'argon pur sous 10 atm, qui avait déjà accusé l'émission du 19 novembre 1949. C'est un appareil à lampe électromètre à lecture directe, inscrivant par pointés sur papier, à la cadence de 3 mn. Il n'a donc accusé le début brusque du phénomène qu'avec cette approximation. L'avance horaire est de 1 cm. Il mesure le rayonnement ionisant total non filtré. L'intensité normale de l'ionisation est de 5,6 μr/h. L'aiguille de l'instrument est demeurée hors de l'échelle de mesure pendant 25 mn. La décroissance, observée durant 3 h, est d'allure exponentielle en fonction du temps. L'accroissement de l'intensité était supérieur à 25 %, alors qu'il n'avait pas excédé 4 % en 1949.

Le second appareil est un télescope non blindé d'ouverture égale à 90°, dont l'axe est dirigé vers le zénith. Il utilise neuf compteurs en triple coïncidence, alimentés par une batterie d'accumulateurs alcalins de 360 V, dont la tension est quadruplée par un multiplicateur rotatif à condensateurs. C'est aussi un appareil à lecture directe, enregistrant la fréquence de comptage (800 impulsions/mn), au moyen d'un cinémographe. L'avance horaire est de 1 cm. Cet appareil est moins sensible, mais il fixe le début du phénomène à 1 mn près, soit 3 h 43 mn T. U. L'aiguille, aussitôt sortie de l'échelle de mesure, a actionné l'interrupteur de sécurité protégeant le différentiel, de sorte que le retour n'a pas été enregistré. L'amplitude maxima atteinte n'aurait pu être connue que par la présence d'un opérateur manœuvrant le triple changement de vitesse de comptage. Elle était supérieure de 50 % à l'intensité normale.

Le phénomène ayant été accusé par un télescope, toute hypothèse d'un

rayonnement électromagnétique inconnu, d'origine terrestre ou cosmique, est exclue.

Le troisième appareil est un variomètre à chambre d'ionisation de 2 l, chargée d'argon pur sous la pression de 100 atm, assurant une lecture directe, par lampe électromètre, spot galvanométrique et enregistrement photographique hebdomadaire (bande de 30 cm). Il est blindé par 10 cm de zinc pur et disposé dans un sous-sol. Il n'enregistre donc que la composante mésonique dure. Il ne peut accuser le début de l'effet qu'à 10 mn près, mais il enregistre tous les phénomènes instantanés, tels que les chocs d'Hoffmann. L'intensité normale de l'ionisation est, dans le blindage, de 1,2 μr/h (0,7 paire d'ions par centimètre cube d'air normal et par seconde) [2]. Il a accusé un début brusque à 3 h 3/4. Le spot est demeuré hors de l'échelle de mesure durant 10 mn. L'accroissement de l'intensité de la composante dure excédait 133 %, valeur jamais encore observée lors d'une émission solaire. Les enregistrements seront reproduits dans un autre Recueil.

Cette intensité exceptionnelle s'explique par la position favorable occupée par la station par rapport au Soleil et à l'axe géomagnétique, situation analogue à celle de l'Amérique du Nord durant l'émission du 11 novembre 1949, où l'effet observé dépassait considérablement celui décelé en France. Les émissions solaires de rayons cosmiques s'observent le mieux peu avant le lever du jour, de même que les aurores polaires s'observent le plus favorablement peu après le crépuscule.

Ces émissions solaires de noyaux positifs de grande énergie, reçus dans l'hémisphère obscur du Globe, apportent une confirmation très directe des effets géomagnétiques, en montrant la courbure de leurs trajectoires dans le champ magnétique terrestre. Elles montrent aussi qu'une étoile naine, telle que le Soleil, peut émettre des particules de bien plus grande énergie qu'on ne le croyait auparavant.

Durant le phénomène, les magnétographes enregistreurs sont demeurés parfaitement calmes, puisqu'il s'agissait d'un effet nocturne. L'orage magnétique associé à la fulguration solaire n'a débuté que le 25 février à 6 h T. U., soit 50 h plus tard. Il a été de grande amplitude, la composante horizontale ayant diminué de 300 γ. Lors de l'effet du 19 novembre 1949, cette composante n'avait diminué que de 145 γ.

L'émission solaire de 1949 avait eu lieu pendant le maximum d'activité du cycle solaire. Étant donné que l'activité des trois précédents cycles a toujours été en croissant et que nous venons juste de dépasser l'époque du minimum, il faut s'attendre, durant ces toutes prochaines années, à assister à la plus grande activité du siècle, comparable à celles de 1859 et 1870.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1096; R. BUREAU et A. DAUVILLIER, *Ann. Géophys.*, **6**, 1950, p. 77-103.

(2) Compteur à scintillation (NaI), étalonné par un appareil de Kolhörster.

M. **ROBERT COURRIER** dépose sur le bureau de l'Académie un Ouvrage de M. P. TEILHARD DE CHARDIN, intitulé : *Le Groupe Zoologique humain*, avec une préface de M. JEAN PIVETEAU.

M. **HENRI BAULIG** adresse en hommage à l'Académie, son Ouvrage intitulé : *Vocabulaire franco-anglo-allemand de géomorphologie*.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **ROGER HEIM** : *Traité des plantes médicinales chinoises*, par M. JACQUES ROI;

Flore des Spermatophytes du parc national Albert. III. — *Monocotylées*, par M. WALTER ROBYNS, avec la collaboration de M. ROLAND TOURNAY.

— par M. **MAURICE CAULLERY** : JEAN ROSTAND, L'*Atomisme en biologie*.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section de Géographie et Navigation, en remplacement de M. *Emmanuel de Martonne*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.
Nombre de votants	70	71
	Nombre de suffrages	
M. Pierre Tardi	33	48
M. Roger Brard	18	22
M. William Loth	7	1
M. Jean Vignal	5	
M. Jacques Bourcart	4	
M. André Gougenheim	3	

M. **PIERRE TARDI**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, Sir **Edmund Whittaker** et M. **Ehrard Schmidt**, sont élus Correspondants pour la Section de Géométrie, en remplacement de M. *Leonard Eugene Dickson*, décédé et de M. *Serge Bernstein*, élu Associé étranger.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée d'un *Symposium internazionale sul Diencefalo* qui se tiendra à Milan du 3 au 5 mai 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Flore générale de Belgique*. Bryophytes. Avant-propos, par Walter Robyns. Volume I. Fascicule 1, par Constant Vanden Berghen.

2° *Revista matemática cuyana. Instituto de matemática mendoza argentina.* Volume I, 1955. Fascicule 1.

Il signale également quatre fascicules polycopiés.

1° Faculté des Sciences de Paris. Séminaire M. Krasner. *Théorie des corps values*. Année 1953-1954. Volumes 1 et 2.

2° *Documentation mathématique*, fascicule 4 : 32, par Paul Belgodère ; fascicule 17 : 31, par Paul Belgodère et Denise Lardeux.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *On peut éviter les antinomies classiques sans restreindre la notion d'ensemble.* Note de M. **François Moch**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Une « proposition » est une phrase intelligible et formalisable. Une phrase qui, comme objet formel d'un discours, présente des caractères incompatibles, n'existe pas comme objet abstrait : elle n'est pas formalisable, elle n'est pas une proposition ; interrogative, elle n'est pas une question, elle ne comporte aucune réponse. Rejeter du domaine logique les phrases de ce type suffit à éliminer les antinomies classiques.

1. Aux expressions formelles, même la Logique la plus formalisée superpose nécessairement un discours sur ces expressions; les règles formelles sont les images des règles du discours. Toute « proposition » doit donc pouvoir être comprise et formalisée. Comprise (l'attention s'étant portée sur son contenu), elle provoque un mouvement de la pensée qui l'éprouve vraie ou fausse; elle est *intelligible*. Formalisée, elle est l'objet d'une proposition intelligible, d'un discours qui lui attribuera une valeur; mais d'abord,

selon que le discours lui aura affecté des caractères compatibles ou non, elle existera ou n'existera pas comme objet abstrait. La phrase sera *formalisable* si elle peut ainsi être prise pour objet (existant) d'un discours.

Une phrase n'est donc une *proposition* que si elle est intelligible et formalisable; un symbole formel ne représente une proposition que s'il jouit de l'existence abstraite (compatibilité de ses caractères) et si l'on peut transformer les expressions où il figure en un discours où il est remplacé par une phrase intelligible. Interrogative, la proposition sera dite une *question*; une phrase interrogative qui n'est pas une proposition n'est pas une question; elle ne relève pas de la Logique; elle ne comporte pas de réponse.

2. Soit D (x, y) une proposition qui définit x en fonction d'un y variable. Pour que D (a, a) définisse un être qui existe, il faut qu'on ait le droit de poser $x = y$ dans D (x, y); ce n'est pas le cas si D (x, y) entraîne $x \neq y$.

La méconnaissance du double caractère des propositions, qui dissimule la méconnaissance de cette règle simple, est l'origine des antinomies connues : le Menteur, Grelling, Cantor, Burali-Forti, Russell, Richard, Berry, Zermelo-König; on y identifie en effet sans y prendre garde une proposition intelligible avec une proposition formalisée, dans des circonstances où l'identification est interdite par la règle précédente.

Soit par exemple D la définition : J'appelle Q la proposition « P est fausse », où Q est intelligible et P formalisée. D entraîne que P et Q n'ont jamais la même valeur; en y faisant P = Q, on « définit » un être qui n'existe pas. C'est l'antimonie du Menteur : J'appelle P la proposition « P est fausse ». N'existant pas comme objet abstrait, P n'est le symbole d'aucune proposition; il n'est pas étonnant que la Logique soit impuissante à classer P.

Soit de même D' la définition de l'adjectif « y-ique » : La proposition P $(x, y\text{-ique})$ « y-ique est applicable à x » équivaut à la proposition Q (x, y) « y n'est pas applicable à x ». D' établit entre P et Q la relation formelle (¹) : P équivaut à Q. Y faire $x = y = y$-ique, c'est établir entre P et Q la relation formelle : P équivaut à non-Q; c'est donc, d'après (¹), poser : P équivaut à non-P. L'être abstrait P n'existe pas, et sa traduction intelligible : « Hétérologique s'applique à hétérologique » (Grelling) n'est pas une proposition; sa forme interrogative n'est pas une question, elle ne comporte aucune réponse. Par contre, on a le droit, dans D', de faire $x = y$, et de définir ainsi « hétérologique » — à condition de ne pas l'identifier ensuite avec x.

Exactement de même, la définition de l'ensemble H des ensembles qui ne se contiennent pas comme élément est correcte; mais la phrase : « H se contient-il comme élément ? » n'est pas une question et ne comporte aucune réponse.

3. *La définition de l'ensemble* S *de tous les ensembles est correcte*; on aboutit à l'antimonie de Cantor seulement lorsqu'on tente de lui appliquer la démonstration du théorème général T sur la puissance de l'ensemble des parties, parce que l'on définit alors une partie de S qui n'est autre que l'ensemble H du paragraphe précédent, et que l'on énonce à son sujet une phrase interrogative qui n'est pas une question. L'antinomie ne prouve nullement que la définition de S est incorrecte, mais seulement que T ne lui est pas applicable.

Attribuer un caractère à un être quelconque, c'est introduire l'ensemble des êtres qui possèdent ce caractère; il peut être vide; il se peut aussi que, pour certains choix de *e*, la phrase « *e* appartient-il à cet ensemble ? » ne soit pas une question. Ceci ne met pas en cause l'existence de l'ensemble, pas plus que celle du caractère : on a bien le droit de parler du caractère « hétérologie », puisque « hétérologique » s'applique à « chinois » et pas à « français ». *On a le droit d'introduire* S (alinéa précédent), *et* II, *ensemble des propositions qui attribuent un caractère à un être*; et l'on vérifie immédiatement que S *est le quotient de* II *par la relation d'équivalence entre propositions* (¹). *La Logique et la Théorie des Ensembles ne sont ainsi qu'une même théorie*; présentées séparément, elles font d'ailleurs l'une et l'autre appel, dès l'origine, aux notions fondamentales de l'une et de l'autre.

(¹) Cette relation, établie ici dans le cadre de la Logique bivalente classique, a déjà été énoncée dans le cadre de la Logique trivalente dite de la Composition (*Comptes rendus*, 232, 1951, p. 201).

ALGÈBRE ET THÉORIE DES JEUX. — *La fonction de Grundy d'un graphe infini.*

Note (*) de M. **Claude Berge**, présentée par M. Georges Darmois.

En vues de différentes applications à la théorie des jeux, on définit, pour des graphes orientés quelconques, une notion introduite par P. M. Grundy pour les jeux de Nim finis (¹). En outre, il est donné ici une nouvelle généralisation du théorème de Zermelo-von Neumann pour des jeux infinis (avec information complète).

Nous considèrerons ici un graphe orienté quelconque (X, Γ), où X est un ensemble de points, et où Γ est une application multiforme de X dans X; deux éléments x et y de X seront reliés par le segment orienté xy si et seulement si $y \in \Gamma x$; si $A \subset X$, on posera

$$\Gamma^+ A = \{ x / \Gamma x \neq \emptyset, \Gamma x \subset A \}; \qquad \Gamma^- A = \{ x / \Gamma x \cap A \neq \emptyset \}; \qquad X_0 = \{ x / \Gamma x = \emptyset \}.$$

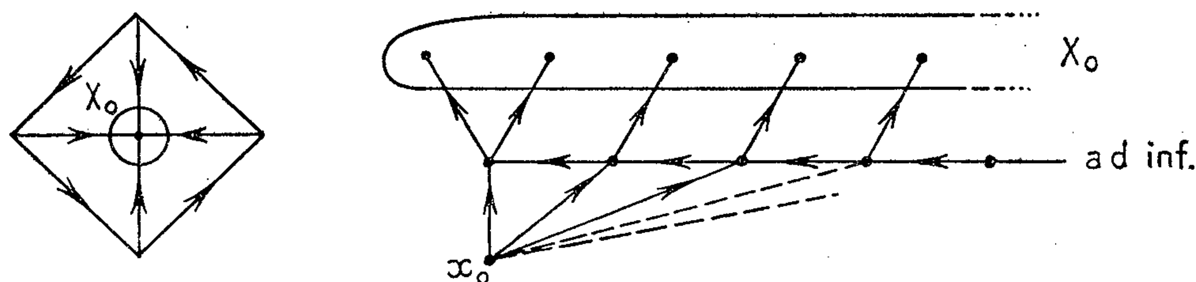
Posons

$$(1 \cup \Gamma^+)^0 X_0 = X_0,$$
$$(1 \cup \Gamma^+)^k X_0 = (1 \cup \Gamma^+)[(1 \cup \Gamma^+)^{k-1} X_0],$$
$$(1 \cup \Gamma^+)^\omega X_0 = \lim_{m=\infty} (1 \cup \Gamma^+)^m X_0, \qquad \ldots.$$

Étant donné un nombre ordinal transfini α_0, on dira que le graphe a pour *nombre ordinal* α_0 si l'on a

$$X \subset (1 \cup \Gamma^+)^{\alpha_0} X,$$
$$X \not\subset (1 \cup \Gamma^+)^{\alpha} X, \qquad (\alpha < \alpha_0).$$

on vérifie sur les exemples suivants qu'un graphe ne possède pas toujours un nombre ordinal (exemple 1), et que ce nombre ordinal peut être transfini (exemple 2, dont le nombre ordinal est $\omega + 1$).



Un graphe sera dit Γ-*fini* si l'ensemble Γx est fini pour tout x; il sera Γ^--*fini* si l'ensemble $\Gamma^- x$ est fini pour tout x; il sera Γ^+-*fini* si, quel que soit l'ensemble fini A, l'ensemble $\Gamma^+ A$ est fini.

On dit qu'une suite (finie ou infinie) $x_1, x_2, \ldots$ est une *suite du graphe* si $x_i \in X$, et si $x_{i+1} \in \Gamma x_i$ pour tout indice i; si une suite est à $m+1$ éléments, on dira que sa *longueur est m*. Si les longueurs des différentes suites commençant par x sont finies, on dira que le graphe est *localement fini en x;* si elles sont bornées dans leur ensemble, on dira que le graphe est *localement borné en x*. Un graphe localement borné en chacun de ses points est dit *localement borné*; un graphe localement fini en chacun de ses points est dit *localement fini*. Un graphe est dit *borné par un nombre m* s'il ne possède pas de suites de longueurs supérieures à m, et il est dit *fini* si l'ensemble X est fini. Enfin, si le graphe (X, Γ^-) a une propriété (L), on dira que le graphe (X, Γ) a la propriété (L), *régressivement*.

Rappelons qu'un graphe, Γ-fini et localement fini en x, est aussi localement borné en x (König).

THÉORÈME I. — *Un graphe possède un nombre ordinal si et seulement si il est localement fini.*

Montrons tout d'abord qu'un graphe possédant un nombre ordinal n'a pas de suites infinies. En effet, si les éléments d'une telle suite formaient un ensemble A non vide, A serait disjoint de X_0. Si A est disjoint de $(1 \cup \Gamma^+)^{\alpha} X_0$ pour tout $\alpha < \alpha_0$, A est disjoint de $(1 \cup \Gamma^+)^{\alpha_0}$; donc A serait disjoint de X.

Inversement, montrons que si un graphe n'a pas de suites infinies, il possède un nombre ordinal; en effet, dans le cas contraire, soit A l'ensemble non vide des points de X qui n'appartiennent à aucun des ensembles de la forme $(1 \cup \Gamma^+)^{\alpha} X_0$. Si $x_1 \in A$, on a $\Gamma x_1 \neq \emptyset$ (car $x_1 \notin X_0$), et il existe dans Γx_1 un élément x_2 de A; on trouvera de même un élément x_3 dans Γx_2 qui appartienne à A, etc., et la suite $x_1, x_2, \ldots$ est infinie, ce qui contredit notre hypothèse.

Application. — Un jeu à n personnes $(\Gamma, f_1, f_2, \ldots, f_n)$ sur une partition $(X_1, X_2, \ldots, X_n)$ de X est, suivant notre formulation ([2]), un graphe orienté (Γ, X), valué par les fonctions de préférence $f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x)$. Nous avons montré ailleurs ([3]) que dans un jeu borné avec parfaite information, il existe un point d'équilibre, même si le jeu n'a pas une forme ordonnée (« arbre »). Le théorème 1 nous permet d'étendre immédiatement ce résultat à certains jeux localement finis (par induction transfinie) :

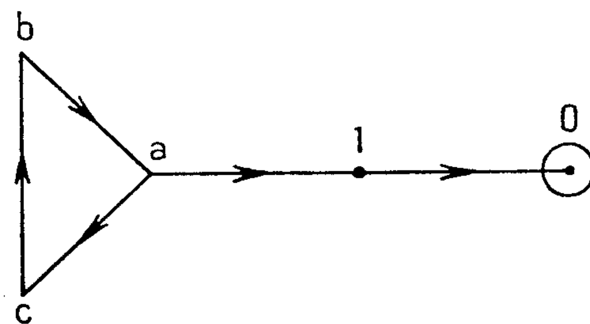
Théorème 2. — *Un jeu localement fini et Γ-fini admet un point d'équilibre.*

Théorème 3. — *Un jeu localement fini et préférentiellement fini admet un point d'équilibre.*

Rappelons qu'un jeu est dit préférentiellement fini si l'ensemble $\{f_i(x)/x \in X\}$ est fini pour tout i.

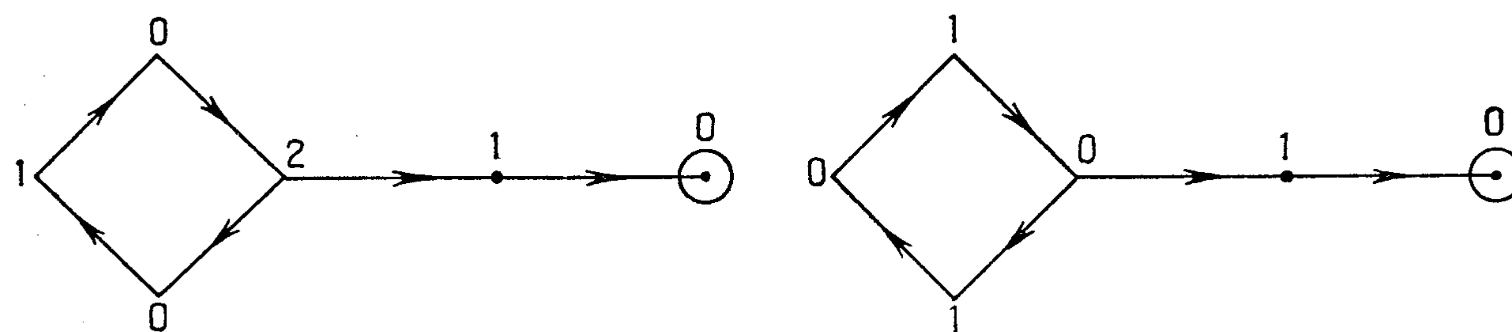
Pour un graphe (Γ, X), on dira qu'une fonction $g(x)$ sur X est une *fonction de Grundy* si elle vérifie : si $x \in X_0$, on a $g(x) = 0$; si $x \notin X_0$, $g(x)$ est le plus petit des nombres entiers qui ne figurent pas dans $\{g(y)/y \in \Gamma x\}$. Il s'agira ici aussi bien de nombres entiers finis que de nombres ordinaux transfinis : si par exemple $\{g(y)/y \in \Gamma x\}$ est composé de tous les nombres entiers finis, on aura $g(x) = \omega$, où ω est le premier des nombres ordinaux transfinis, etc.

Une fonction de Grundy n'existe pas toujours, comme on peut le voir sur le graphe :



Si $g(a) \neq 0$, on a $g(b) = 0$, d'où $g(c) = 1$, d'où $g(a) = 0$, ce qui est incompatible. Si $g(a) = 0$, on a $g(b) = 1$, d'où $g(c) = 0$, d'où $g(a) = 2$, ce qui est incompatible.

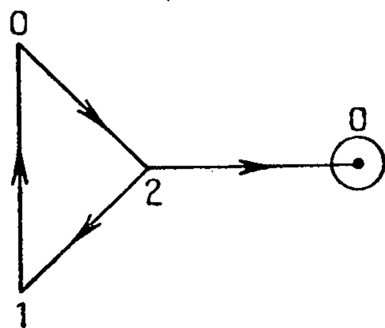
En outre, une fonction de Grundy n'est pas nécessairement unique, comme on le voit sur les graphes suivants :



Théorème 4 (Richardson). — *Si le graphe* (Γ, X) *est* Γ-*fini et* Γ^--*fini, et s'il n'existe pas de suite cycliques de longueur impaire, il existera une fonction de Grundy.*

Pour la démonstration, nous renvoyons à ([4]), où il suffira de faire de très légères modifications.

On remarquera que, même s'il existe une suite cyclique de longueur impaire, il peut exister une fonction de Grundy, comme par exemple dans le graphe suivant :



THÉORÈME 5. — *Si le graphe* (Γ, X_0) *est localement fini, il existe une et une seule fonction de Grundy, que l'on peut déterminer par récurrence.*

En effet, d'après le théorème 1, le graphe possède un nombre ordinal; la fonction de Grundy est définie d'une manière unique dans X_0, et si elle est définie d'une manière unique dans $(1 \cup \Gamma^+)^\alpha X_0$, pour tout $\alpha < \alpha_0$, elle sera aussi définie d'une manière unique dans $(1 \cup \Gamma^+)^{\alpha_0} X_0$.

On la définira ainsi, de proche en proche, dans tout X. On verra dans une Note ultérieure l'application de ces notions à l'étude des « solutions » d'un jeu à n personnes.

(*) Séance du 5 mars 1956.

([1]) *Eureka*, 2, 1939, p. 6.

([2]) *Cf.* C. BERGE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 455.

([3]) *Cf.* C. BERGE, *loc. cit.*

([4]) M. RICHARDSON, *Ann. Math.*, 58, n° 3, 1953.

TOPOLOGIE. — *Catégorie* 1-*dimensionnelle et homomorphismes de groupes fondamentaux.* Note (*) de M. **TUDOR GANEA**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit X un polyèdre et $\pi_i(Y) = 0$ pour $1 < i < n$; on sait que tout homomorphisme $\pi_1(X) \to \pi_1(Y)$ est induit par une application continue $X \to Y$ si $\dim X \leq n$. On montre ici que si X est paracompact, $\text{cat}_1 X \leq n + 1$ suffit pour la réalisation continue de tels homomorphismes et $\text{cat}_1 X$ ne se laisse pas remplacer, en général, par un entier qui lui soit strictement inférieur.

1. Soit $(\tilde{X}, f)$ un revêtement ([1]) de l'espace connexe et localement connexe X. Définissons ([2]) $\text{cat}_1(\tilde{X}, f)$ comme le plus petit des entiers $k \geq 1$, s'il en existe, tels que X soit réunion de k ouverts à composantes revêtues (evenly covered) ([1]) par $(\tilde{X}, f)$; si de tels k n'existent pas, posons $\text{cat}_1(\tilde{X}, f) = \infty$. Soit $\text{cat}_1 X = \sup \text{cat}_1(\tilde{X}, f)$ lorsque $(\tilde{X}, f)$ parcourt tous les revêtements de X;

si $(\tilde{X}, f)$ est universel, on a $\text{cat}_1 X = \text{cat}_1(\tilde{X}, f)$. $G(\tilde{X}, f)$ désigne le groupe des homéomorphismes ξ de $\tilde{X}$ sur $\tilde{X}$ tels que $f \circ \xi = f$. Tout X connexe, localement connexe et localement simplement connexe par arcs, admet un $(\tilde{X}, f)$ universel; ce dernier est régulier et $G(\tilde{X}, f)$ est isomorphe à $\pi_1(X)$.

Lemme 1. — *Soient $(\tilde{X}, f)$ et $(\tilde{Y}, g)$ des revêtements réguliers des espaces connexes, localement connexes,* X *et* Y. *Si* φ *continue de* X *dans* Y *induit* [3] *un isomorphisme de* $G(\tilde{X}, f)$ *dans* $G(\tilde{Y}, g)$, $\text{cat}_1(\tilde{X}, f) \leqq \text{cat}_1(\tilde{Y}, g)$.

En effet, toute composante de $\varphi^{-1}(V)$ est alors revêtue par $(\tilde{X}, f)$ si toute composante de l'ouvert V l'est par $(\tilde{Y}, g)$.

Lemme 2. — *Soit* $\mathcal{V} = (V_\lambda)_{\lambda \in L}$ *un recouvrement ouvert, localement fini, d'ordre* $\omega(\leqq \infty)$, *de l'espace normal* X. $\mathcal{V}$ *admet un* Δ*-raffinement* [4] *ouvert* $\mathcal{G}$, *d'ordre* $\leqq \omega$, *et* $X = \bigcup_{j=1}^{\omega} X_j$, *les* X_j *étant ouverts et leurs composantes contenues, chacune, dans un* V_λ.

Soit $(W_\lambda^1)_{\lambda \in L}$ un recouvrement ouvert de X tel que $\overline{W}_\lambda^1 \subset V_\lambda$; pour tout $\lambda \in L$, définissons par récurrence une suite d'ouverts W_λ^n telle que

$$\overline{W}_\lambda^n \subset W_\lambda^{n+1} \subset \overline{W}_\lambda^{n+1} \subset V_\lambda \qquad \text{pour tout } n \geqq 1.$$

Soit $\mathcal{L}$ l'ensemble des parties finies non vides de L et $|J|$ le nombre d'éléments de $J \in \mathcal{L}$. Puisque $(\overline{W}_\lambda^{|J|})_{\lambda \in L}$ est localement finie, les ensembles

$$G_J = \bigcap_{\lambda \in J} W_\lambda^{|J|} - \bigcup_{\lambda \in L - J} \overline{W}_\lambda^{|J|} \qquad (J \in \mathcal{L})$$

sont ouverts. Soit $P(x)$ l'ensemble des entiers $j \geqq 1$ tels que $x \in W_\lambda^j$ pour au moins j valeurs de λ; $1 \in P(x)$ car $X = \bigcup W_\lambda^1$ et $P(x)$ est fini car $\mathcal{V}$ est ponctuellement fini. Soit $m = \max P(x)$, donc $x \in W_\lambda^m$ pour tous les λ d'un certain $J \in \mathcal{L}$ avec $|J| = m$; si $\mu \notin J$ et $K = J \cup \{\mu\}$, donc $|K| = m + 1$, $x \in \overline{W}_\mu^m$ entraîne $x \in \bigcap \{W_\lambda^{m+1} \mid \lambda \in K\}$ ce qui contredit $m = \max P(x)$. D'où : $x \in G_J$ et $\mathcal{G} = (G_J)_{J \in \mathcal{L}}$ est un recouvrement de X. Soit $\mu \in L$ tel que $x \in W_\mu^1$; $x \in G_J$ entraîne $\mu \in J$, donc $G_J \subset V_\mu$, car $\overline{W}_\mu^1 \subset \bigcup \{\overline{W}_\lambda^{|J|} \mid \lambda \notin J\}$, donc $x \notin G_J$, résulte de $\mu \notin J$. $\mathcal{G}$ est donc un Δ-raffinement de $\mathcal{V}$. $J \neq K$ et $|J| = |K| = j$ entraînent $G_J \cap G_K = \emptyset$ car de $x \in G_J \cap G_K$ et $\lambda \in J - K$ résulte $x \in W_\lambda^j - \overline{W}_\lambda^j$. Si $\omega < \infty$, $G_J = \emptyset$ pour $|J| > \omega$, donc $x \in G_J$ pour tout au plus ω parties $J \in \mathcal{L}$. En outre, $X_j = \bigcup \{G_J \mid |J| = j\}$ est réunion d'ouverts G_J disjoints, contenus chacun dans un V_λ, et $X = \bigcup_{j=1}^{\omega} X_j$.

THÉORÈME 1. — *Si* X *est paracompact, connexe et localement connexe, on a* (⁵) $\mathrm{cat}_1 X \leqq \dim X + 1$.

2. Posons $\pi_0(E) = 0$ si E est connexe par arcs.

THÉORÈME 2. — *Soit* K *un complexe simplicial connexe, muni de la topologie faible* (⁶), *et* Y *un espace connexe, localement connexe. Soient* $(\tilde{K}, f)$ *et* $(\tilde{Y}, g)$ *des revêtements réguliers de* K *et* Y. *Si* $\pi_i(\tilde{Y}) = 0$ *pour* $0 \leqq i < \dim K$, *tout homomorphisme* Φ *de* $G(\tilde{K}, f)$ *dans* $G(\tilde{Y}, g)$ *est induit par une application continue* φ *de* K *dans* Y.

Soit $\mathcal{F}$ l'ensemble des $(H, \tilde{\varphi})$ où : 1° H est un sous-complexe de K; 2° $\tilde{\varphi}$ est une application continue de $f^{-1}(H)$ dans $\tilde{Y}$; 3° $\eta \circ \tilde{\varphi} = \tilde{\varphi} \circ \xi$ sur $f^{-1}(H)$ pour tout $\xi \in G(\tilde{K}, f)$ et $\eta = \Phi(\xi)$. Posons $(H, \tilde{\varphi}) \leqq (L, \tilde{\psi})$ si $H \subset L$ et $\tilde{\psi}$ prolonge $\tilde{\varphi}$. Soit $\{(H_\lambda, \tilde{\varphi}_\lambda)\} \subset \mathcal{F}$ totalement ordonnée. $H = \bigcup H_\lambda$ est un sous-complexe de K et $\tilde{\varphi}$, définie par $\tilde{\varphi} | f^{-1}(H_\lambda) = \tilde{\varphi}_\lambda$, vérifie 3° sur $f^{-1}(H)$. Soit $\tilde{G} \subset f^{-1}(H)$ et $\tilde{G} \cap f^{-1}(\sigma)$ ouvert dans $f^{-1}(\sigma)$ pour tout simplexe fermé $\sigma \in H$. Soit $\tilde{a} \in \tilde{G}$, $\tilde{U}$ un voisinage de $\tilde{a}$ sur lequel f est univalente, $\tilde{W} = \tilde{U} \cap \tilde{G}$ et $W = f(\tilde{W})$. $\tilde{W} \cap f^{-1}(\sigma)$ est ouvert dans $f^{-1}(\sigma)$, donc $W \cap \sigma$ l'est dans tout $\sigma \in H$ et W est ouvert dans H. $\tilde{W} = \tilde{U} \cap f^{-1}(W)$ est donc ouvert dans $f^{-1}(H)$ et $\tilde{a} \in \tilde{W} \subset \tilde{G}$ montre que $\tilde{G}$ l'est aussi. D'où : $\tilde{\varphi}$ est continue sur $f^{-1}(H)$ car elle l'est sur $f^{-1}(\sigma)$ pour tout $\sigma \in H$. $\mathcal{F}$ est donc inductif et admet (Zorn) un élément maximal $(M, \tilde{\mu})$. Si $M \neq K$, il existe un simplexe $\sigma \in K$ tel que $M \cup \sigma \neq M$. Fixons une composante $\tilde{\tau}$ de $f^{-1}(\sigma)$; $\tilde{\tau} \cap f^{-1}(M)$ et $\tilde{\tau}$ sont homéomorphes par f à $\sigma \cap M$ et σ. Puisque $\sigma \cap M$ est un sous-complexe de σ et $\pi_i(\tilde{Y}) = 0$ pour $0 \leqq i < \dim \sigma$, la restriction de $\tilde{\mu}$ à $\tilde{\tau} \cap f^{-1}(M)$ admet un prolongement continu $\tilde{\rho}$ sur $\tilde{\tau}$. Pour toute composante $\tilde{\sigma}$ de $f^{-1}(\sigma)$, il existe $\xi \in G(\tilde{K}, f)$ unique tel que $\tilde{\sigma} = \xi(\tilde{\tau})$; soit $\eta = \Phi(\xi)$ et posons $\tilde{\psi}(\tilde{x}) = \eta \circ \tilde{\rho} \circ \xi^{-1}(\tilde{x})$ pour tout $\tilde{x} \in \tilde{\sigma}$. $\tilde{\psi}$ est continue sur chaque composante de $f^{-1}(\sigma)$, donc sur $f^{-1}(\sigma)$ dont les composantes sont relativement ouvertes car (¹) σ est localement connexe. Soit $H = M \cup \sigma$, $\tilde{\varphi}(\tilde{x}) = \tilde{\mu}(\tilde{x})$ si $\tilde{x} \in f^{-1}(M)$ et $\tilde{\varphi}(\tilde{x}) = \tilde{\psi}(\tilde{x})$ si $\tilde{x} \in f^{-1}(\sigma)$; alors $(H, \tilde{\varphi}) \in \mathcal{F}$ et $(H, \tilde{\varphi}) > (M, \tilde{\mu})$. $\mathcal{F} \neq \emptyset$ car $(\sigma, \tilde{\psi}) \in \mathcal{F}$ avec $\tilde{\rho}$ constante, donc $M = K$. On prend enfin $\varphi = g \circ \tilde{\mu} \circ f^{-1}$.

THÉORÈME 3. — *Soient* $(\tilde{X}, f)$ *et* $(\tilde{Y}, g)$ *des revêtements réguliers des espaces connexes, localement connexes,* X *et* Y. *Si* X *est paracompact et si* $\pi_i(\tilde{Y}) = 0$ *pour* $0 \leqq i < \omega - 1$, *où* $\omega = \mathrm{cat}_1(\tilde{X}, f)$, *tout homomorphisme* Φ *de* $G(\tilde{X}, f)$ *dans* $G(\tilde{Y}, g)$ *est induit par une application continue de* X *dans* Y.

Soit $\mathcal{G} = (G_\alpha)_{\alpha \in C}$ l'ensemble des composantes des ouverts d'un Δ-raffinement d'ordre $\leqq \omega$ d'un recouvrement de X par ω ouverts à composantes revêtues par $(\tilde{X}, f)$. Soit $(V_\beta)_{\beta \in B}$ un raffinement localement fini de $\mathcal{G}$, $p : B \to C$ telle que $V_\beta \subset G_{p(\beta)}$, $W_\alpha = \bigcup \{V_\beta | p(\beta) = \alpha\}$ et $A = p(B) \subset C$. Il existe ψ

continue de X sur un sous-complexe M du nerf métrique de $\mathcal{W}=(W_\alpha)_{\alpha\in A}$ telle que $\psi^{-1}(St\alpha)\subset W_\alpha$ pour tout « sommet » $\alpha\in M$; puisque $\mathcal{W}$ est localement fini, ψ reste continue de X sur K, qui désigne M muni de la topologie faible [7]. Puisque $\mathcal{W}$ est plus fin que $\mathcal{G}$, K admet [8] un revêtement régulier $(\tilde{K}, k)$ tel que ψ induise un isomorphisme Ψ de $G(\tilde{X}, f)$ sur $G(\tilde{K}, k)$. Puisque ordre $\mathcal{W}\leqq\omega$, donc $\dim K\leqq\omega-1$, il existe φ continue de K dans Y induisant $\Phi\circ\Psi^{-1}$ et Φ est induit par $\varphi\circ\psi$.

Scholie. — $\text{cat}_1(\tilde{X}, f)$ *est la plus petite des fonctions* $\omega=\omega(\tilde{X}, f)$, *à valeurs entières* $\geqq 1$, *telles que* $\omega(\tilde{X}, f)=1$ *entraîne* $G(\tilde{X}, f)=\{e\}$, *et qui rendent valable le théorème* 3 *pour tout* Y *et tout* $(\tilde{Y}, g)$.

On peut admettre $\omega>1$; soit [9] Y un complexe cellulaire tel que $\dim Y\leqq\omega-1$, $\pi_i(Y)=0$ si $1<i<\omega-1$, et possédant un revêtement régulier $(\tilde{Y}, g)$, universel si $\omega>2$, avec $G(\tilde{Y}, g)\approx G(\tilde{X}, f)$. Y est paracompact, donc $\text{cat}_1 Y\leqq\omega$ et $\text{cat}_1(\tilde{X}, f)\leqq\omega$ si $X\to Y$ induit $G(\tilde{X}, f)\approx G(\tilde{Y}, g)$.

Si L est lenticulaire et $\dim L=2n+1$, on a [10] $\text{cat}_1 L=2n+2$, d'où :

Corollaire. — *Si* X *est asphérique, connexe, localement connexe et localement simplement connexe par arcs, et si* $\pi_1(X)$ *a un élément d'ordre fini, alors* $\text{cat}_1 X=\infty$ *; en particulier,* X *n'est pas compact et* [11], *si* X *est paracompact,* $\dim X=\infty$.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) C. Chevalley, *Theory of Lie groups*, 1, 1946, p. 40-61.

(2) *Cf.* L. Lusternik et L. Schnirelmann, *Méthodes topologiques dans les problèmes variationnels*, 1934, et R. H. Fox, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 333.

(3) Au sens du lemme 4.1, p. 182, de mon article des *Fund. Math.*, 38, 1951. Je dois à M. H. Cartan la remarque que la régularité de $(\tilde{X}, f)$ y est superflue.

(4) An sens de J. W. Tukey, *Convergence and uniformity in topology*, 1940.

(5) Pour la dimension *voir* C. H. Dowker, *Amer. J. Math.*, 69, 1947, p. 206.

(6) Pour K fini *cf.* W. Hurewicz, *Proc. Akad. Amsterdam*, 39, 1936, p. 219.

(7) C. H. Dowker, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 54, 1948, Th. 3, p. 389, et *Amer. J. Math.*, 69, 1947, p. 204.

(8) T. Ganea, *Fund. Math.*, 38, 1951, p. 190.

(9) J. H. C. Whitehead, *Ann. Math.*, 50, 1949, p. 261.

(10) M. A. Krasnosel'skii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 103, 1955, p. 961.

(11) W. Hurewicz, *Proc. Akad. Amsterdam*, 39, 1936, p. 216.

GÉOMÉTRIE. — *Espaces homogènes riemanniens et réductibilité.*

Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étant donné un espace homogène riemannien G/H (G effectif, simplement connexe, H compact connexe) on met en évidence un sous-groupe invariant de G produit direct de sous-groupes opérant transitivement et effectivement sur les variétés facteurs de G. de Rham. En particulier si G est semi-simple, G/H n'a pas de partie euclidienne.

Étant donné un espace homogène riemannien $V_m = G/H$ *simplement connexe* (G effectif, H compact connexe) dont la métrique, invariante par G, est désignée par ds^2, je me propose d'étudier les propriétés de la variété riemannienne V_m vis-à-vis de la réductibilité, en approfondissant une méthode dont le principe est dû à Nomizu ([1]); p est la projection canonique de G sur G/H, $x_0 = pe$, l'algèbre de Lie d'un groupe G est notée $\underline{G}$.

1. Si V_m est réductible en tant que variété riemannienne et admet, relativement à la connexion riemannienne, le groupe d'holonomie homogène σ, l'espace vectoriel T_x tangent en $x \in V_m$ peut être décomposé en une somme directe de sous-espaces invariants par σ_x, deux à deux orthogonaux

$$T_x = \sum_{a=0}^{k} P_x^a \qquad (\dim P_x^a = q_a),$$

où σ_x induit sur P_x^0 la représentation triviale et sur $P_x^a (a \neq 0)$ une représentation irréductible. Les champs P^a définissent un multifeuilletage de V_m; nous désignons par $W^a(x)$ la feuille d'indice a passant par x.

V_m étant complète, il résulte du classique théorème de G. de Rham qu'elle peut être identifiée au produit topologique et riemannien d'espaces homogènes riemanniens $W^a(x_0) = G^a/H$ où G^a (en général non effectif sur W^a) est le sous-groupe (connexe, fermé) de G laissant invariante $W^a(x_0)$; H étant compact, il existe dans $\underline{G}^a$ une forme quadratique définie positive invariante par adj.(H). Le sous-espace M^a de $\underline{G}^a$ orthogonal à $\underline{H}$, au sens du produit scalaire défini par cette forme, est un sous-espace de $\underline{G}$ de dimension q_a, invariant par adj.(H), et tel que $\lambda_a \in M^a$ définit un sous-groupe à 1 paramètre de G laissant invariante $W^a(x_0)$. On vérifie immédiatement que

$$M^a \cap \sum_{b \neq a} M^b = 0.$$

Soit M le sous-espace de $\underline{G}$ de dimension m, invariant par adj.(H), défini par la somme directe $M = \Sigma M^a$; M étant supplémentaire de $\underline{H}$ dans $\underline{G}$, nous posons $\lambda = \lambda_{\underline{H}} + \lambda_M$ où $\lambda \in \underline{G}$, $\lambda_{\underline{H}} \in \underline{H}$, $\lambda_M \in M$. Par p, T_{x_0} peut être identifié à M et $P_{x_0}^a$ avec M^a; le groupe linéaire d'isotropie est défini par adj.(H) opérant sur M et le groupe d'holonomie σ en x_0 est considéré comme opérant sur M. Chaque M^a étant invariant par adj.(H) :

$$(1) \qquad [\nu, \lambda_a] \in M^a \qquad (\nu \in \underline{H}, \lambda_a \in M^a).$$

2. A partir de la connexion linéaire de $V_m = G/H$ définie par M, la connexion riemannienne est déterminée par une application $\tau(\lambda, \mu)$ de $M \times M$ dans M qui jouit, d'après la réductibilité, des propriétés suivantes :

$$\tau(\lambda_a, \mu_b) = 0 \quad (\lambda_a \in M^a;\ \mu_b \in M^b;\ a \neq b); \qquad \tau(\lambda_a, \mu_a) \in M^a \quad (\lambda_a, \mu_a \in M^a).$$

Des formules de Nomizu ([2]) définissant à partir de τ la torsion et la cour-

bure, il résulte :

(2) $[\lambda_a, \mu_b] = 0$ $(\lambda_a \in M^a;\ \mu_b \in M^b;\ a \neq b)$; $[\lambda_a, \mu_a]_M \in M^a$ $(\lambda_a, \mu_a \in M^a)$.

Si H_1^a est le sous-espace de $\underline{H}$ engendré par les $[\lambda_a, \mu_a]_{\underline{H}}$, où $\lambda_a, \mu_a \in M^a$, nous posons $L^a = H_1^a + M^a$. Des formules (1) et (2), il résulte que H_1^a *est un idéal de* $\underline{H}$ et L^a *un idéal de* $\underline{G}$ contenu dans $\underline{G}^a$. De plus on vérifie que

(3) $$[L^a, L^b] = 0 \quad (a \neq b).$$

Si $\nu_a \in L^a$, il définit un sous-groupe à un paramètre de G laissant fixe $W^a(x)$ pour tout $x \in V_m$. Il en résulte aisément que les L^a se composent en une somme directe

(4) $$L = \sum_{a=0}^{k} L^a.$$

Soit K^a le centre de L^a; K^a est *un idéal abélien de* $\underline{G}$. En effet $[K^a, M^b] = 0 (b \neq a)$ d'après (3); si $\nu \in \underline{H}$ et $\rho_a \in K^a$ on déduit de l'identité de Jacobi que $[\nu, \rho_a]$ satisfait à

$$[[\nu, \rho_a], M^a] = 0, \qquad [[\nu, \rho_a], H_1^a] = 0$$

donc appartient à K^a.

3. Supposons G *simplement connexe* et soit Γ^a le sous-groupe connexe invariant dans G admettant L^a pour algèbre; Γ^a laisse fixe $W^a(x)$ pour tout x et opère transitivement sur $W^a(x)$; G étant effectif, les groupes Γ^a peuvent être composés en un produit direct Γ, sous-groupe connexe invariant dans G, d'algèbre L, opérant transitivement sur V_m. Soit Γ'^a le plus grand sous-groupe (invariant) de Γ^a laissant fixe chaque point de $W^a(x_0)$; Γ'^a est manifestement invariant dans Γ. De plus si $h \in H$, $h\Gamma'^a h^{-1} \subset \Gamma^a$ laisse fixe chaque point de $W^a(x_0)$ donc est contenu dans Γ'^a. Tout élément g de G pouvant s'écrire $g = \gamma h (\gamma \in \Gamma)$, on voit que Γ'^a est invariant dans G et contenu dans H, donc $\Gamma'^a = \{e\}$. Ainsi Γ^a opère *effectivement* sur $W^a(x_0)$.

Si G est *semi-simple*, on a $K^a = 0$. Nous utilisons dans ce cas le lemme suivant qu'il est aisé d'établir :

Lemme. — *Étant donné un espace euclidien* E, *tout sous-groupe connexe, fermé, du groupe des déplacements de* E *qui opère transitivement sur* E *contient le groupe des translations de* E.

G étant semi-simple, $\underline{G} = \underline{\Gamma} + N$ où N est invariant par adj(Γ) et par suite $[\underline{\Gamma}, N] = 0$. Il en résulte que tout idéal de $\underline{\Gamma}$ est aussi idéal de $\underline{G}$; en particulier L^a ne peut admettre d'idéal abélien non nul et Γ^a est semi-simple. Si V_m admettait une partie euclidienne $(q_0 \neq 0)$, Γ^0 ne pourrait être semi-simple d'après le lemme et ainsi $q_0 = 0$.

Si G est *simple*, V_m ne peut être effectivement réductible, sinon $\underline{G}$ admettrait un idéal L^a non trivial, et elle ne peut être euclidienne.

THÉORÈME. — *Étant donné un espace homogène riemannien* $V_m = G/H$ (G *effectif*, H *compact*) :

1° *Si* H *est connexe et* G *simplement connexe,* G *admet un sous-groupe connexe invariant produit direct de sous-groupes* Γ^a *opérant transitivement et effectivement sur* $W^a(x_0)$.

2° *Si* G *est semi-simple, le groupe d'holonomie homogène restreint* σ *de la connexion riemannienne ne laisse invariant aucun vecteur. Dans les hypothèses du* 1° *chaque* Γ^a *est semi-simple.*

3° *Si* G *est simple, le groupe* σ *est irréductible* (3).

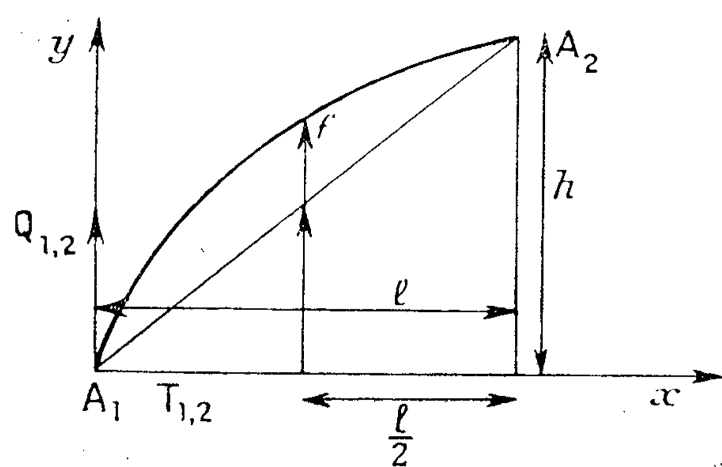
(1) K. NOMIZU, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1386.
(2) *Amer. J. Math.*, 76, 1954, p. 33-65.
(3) Le 3° de ce théorème est dû à Nomizu.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Calcul des poutres composées.*

Note (*) de M. **JACQUES DULEAU**, présentée par M. Joseph Pérès.

La présente communication complète une Note antérieure (1). Les structures allongées sont calculées d'une façon exacte et rapide par cheminement linéaire. Les calculs des grilles et la résolution des systèmes d'équations aux différences finies tirés de systèmes d'équations aux dérivées partielles linéaires, nécessitent l'emploi combiné des méthodes de cheminement et de relaxation.

1. COEFFICIENTS DE STRUCTURES ET NOTATIONS. — Les ossatures des poutres composées peuvent comprendre des barres courbes. Nous nous bornons à l'étude du cas le plus fréquent d'une barre dont la flèche est faible admettant un moment d'inertie I indépendant de la section. La barre est alors assimilée à l'arc A_1A_2 de la parabole d'axe vertical et de même flèche verticale (*fig.* 1)



Si $\beta = 3/2f$, $\gamma = \beta h/l$, $\delta = 1{,}2/l$, $\omega = 5I/\sqrt{h^2+l^2}$ le système d'équations liant les forces aux déplacements se met sous la forme matricielle suivante

$$\begin{vmatrix} T_{1,2}-\overline{T}_{1,2} \\ Q_{1,2}-\overline{Q}_{1,2} \\ M_{1,2}-\overline{M}_{1,2} \\ M_{2,1}-\overline{M}_{2,1} \end{vmatrix} = \omega \begin{vmatrix} \beta^2 & \beta\gamma & -\beta & \beta \\ \beta\gamma & \frac{10}{6}\delta^2+\gamma^2 & \delta-\gamma & \delta+\gamma \\ -\beta & \delta-\gamma & 1{,}8 & -0{,}6 \\ \beta & \delta+\gamma & -0{,}6 & 1{,}8 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Delta x_1-\Delta x_2 \\ \Delta y_1-\Delta d_2 \\ \theta_1 \\ \theta_2 \end{vmatrix}.$$

2. Poutre continue sur fondation élastique. — La poutre est divisée en tronçons pour lesquels le diagramme des pressions est trapézoïdal. Les inconnues sont les moments et les déplacements verticaux aux extrémités de chaque tronçon. Les équations exprimant l'équilibre aux nœuds sont résolues par un cheminement linéaire d'ordre 2.

3. Poutre « Bowstring » ou en arc. — Les inconnues choisies sont les pivotements supérieurs θ_s et inférieurs θ_i des goussets en chaque nœud, les déplacements verticaux Δ_y des nœuds supérieurs et les inclinaisons α des membrures supérieures. On admet que le déplacement vertical des nœuds inférieurs est égal à celui des nœuds supérieurs et l'on néglige leur déplacement horizontal. Les équations expriment l'équilibre des moments en chaque nœud, celui des forces horizontales aux nœuds supérieurs et celui des efforts tranchants relatif à chaque panneau. Ces dernières équations permettent directement l'élimination des inclinaisons α et le calcul des inconnues θ_s, θ_i, Δ_y par relaxation ou, plus rapidement, par un cheminement linéaire d'ordre 3 qui se réduit à l'ordre 2 dans le cas des portiques multiples avec arcs.

4. Contraintes normales des poutres triangulées. — Les barres sont supposées à liaisons libres.

a. Méthode générale. — Quatre équations expriment l'équilibre aux extrémités de chaque montant. Les inconnues sont les déplacements horizontaux et verticaux calculés par un cheminement linéaire d'ordre 4.

b. Poutre triangulée isostatique dont chaque panneau comporte une seule diagonale. — Le calcul est une application du théorème de Castigliano. On sait que les rotations de chaque barre se calculent en déterminant dans toute la poutre les contraintes résultant de l'application à cette barre d'un couple unité. Les réactions aux appuis de la poutre forment un couple unité — 1 et sont donc indépendantes de la barre envisagée. Deux graphiques de répartition des forces, dus chacun à l'application d'une des réactions gauche ou droite, sont tracés une fois pour toutes. Le couple unité étant appliqué à une barre, les contraintes subies par les barres situées à sa gauche et à sa droite (à l'exception de quelques barres contiguës) étant connues, la rotation de la barre et la contrainte qu'elle subit s'en déduisent facilement.

c. Poutre triangulée dont chaque élément comporte deux barres diagonales. — L'inconnue vectorielle x_i est d'ordre 4, le système à résoudre est de la forme

$$\begin{aligned} A_{1,1}x_1 + A_{1,2}x_2 + Iy_1 &= 0, \\ A_{2,1}x_1 + A_{2,2}x_2 + A_{2,3}x_3 + Iy_2 &= 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Il devient par application de la méthode de cheminement linéaire

$$\begin{aligned} Ix_1 + R_1x_2 &= - \qquad\qquad M_1y_1 = -Iy'_1, \\ O + A'_{2,2}x_2 + A_{2,3}x_3 &= -R'_1y_1 - Iy_2 = -Iy'_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

I est la matrice unité, R_1 et R'_1 deux matrices symétriques, $A'_{2,2}$ une matrice ayant seulement quatre coefficients non nuls de même valeur absolue, M_1 une autre matrice, les coefficients de chacune de ces matrices sont des fonctions simples de la structure du système.

5. Ponts suspendus avec poutre de raidissement. — Les tronçons du câble sont assimilés à des barres à liaisons libres. La réaction horizontale H aux extrémités du câble est d'abord calculée par une méthode connue. Les inconnues sont les déplacements verticaux et horizontaux aux extrémités de chaque suspente et les moments aux points de suspension de la poutre de raidissement. Pour chaque suspente deux équations expriment l'égalité de H et de la projection horizontale de la tension dans le câble, deux autres équations expriment l'équilibre des forces verticales aux extrémités et une cinquième l'équilibre des moments aux points de suspension de la poutre. Les trois dernières équations forment un système vectoriel d'ordre 3 les inconnues étant pour chaque suspente les déplacements verticaux des nœuds et les moments appliqués à la poutre. Ce système est résolu par un cheminement linéaire ou par itérations successives reposant sur des hypothèses de plus en plus restrictives. Les deux premières équations donnent ensuite les déplacements horizontaux. La méthode est la même si le pont est à plusieurs travées, elle tient compte de toutes les déformations.

6. Grilles. — Les inconnues sont les moments le long des poutres principales et secondaires ainsi que les déplacements verticaux. Le calcul se fait soit par un cheminement réticulaire d'ordre 3, soit en combinant relaxation et cheminement linéaire d'ordre 1 le long de chaque poutre.

7. Équations différentielles et aux dérivées partielles linéaires. — La méthode des différences finies donne des équations linéaires qu'on peut résoudre par cheminement. Si les coefficients des équations aux dérivées partielles sont constants, il en est de même des répartiteurs sauf au voisinage des limites d'intégration. Il est dans ce cas plus pratique de les prendre avec une valeur constante sauf aux limites d'intégration. Les valeurs obtenues au voisinage des limites étant alors entachées d'une légère erreur, le cheminement doit être combiné avec la relaxation.

(*) Séance du 6 février 1956.

(1) J. Duleau, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1257.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Définition et méthode de calcul de la fonction de répartition statistique attachée à une grandeur physique*. Note de M. **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

Pour un système mécanique d'hamiltonien $\mathcal{H}(q_r, p_r)$, la valeur moyenne de $X(q_r, p_r)$ est, à la température T :

$$\langle X \rangle = \mathrm{Tr}[X(q_r, p_r)\, e^{-\beta\mathcal{H}}]\,[\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}}]^{-1}, \qquad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{1}$$

On donne, à partir de (1), la définition et une méthode de calcul de la fonction de répartition de la grandeur X.

1. La trace Tr dans (1) porte sur tous les états distincts *permis* du système (certains états, solutions de l'équation de Schrödinger $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$, pouvant être interdits par le principe d'exclusion). En principe on peut calculer $\langle X^2 \rangle$, $\langle X^3 \rangle$, ..., $\langle X^n \rangle$, ..., par la relation

$$\langle X^n \rangle = \frac{\mathrm{Tr}[X^n e^{-\beta\mathcal{H}}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}}}. \tag{2}$$

Si X n'admet pas de valeurs propres à l'extérieur de l'intervalle $[a, b]$, on peut se poser le problème de déterminer la « fonction » $g(x)$, dont le $n^{\text{ième}}$ moment

$$g_n = \int_a^b g(x)\, x^n\, dx = \int_a^b x^n\, dG(x), \tag{3}$$

(3) étant pris au sens de Stieltjes, est égal à $\langle X^n \rangle$. Dans le cas où ce *problème des moments* admet une solution unique [1], [2], on dira que *la fonction $g(x)$ est la fonction de répartition de la grandeur quantique* X. Cette définition correspond à la définition donnée en calcul des probabilités. En effet, soit $f(x)$ une fonction analytique de x dans le domaine $\mathcal{D}$ (et $[a, b] \in \mathcal{D}$) :

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \qquad (x \in \mathcal{D}). \tag{4}$$

On a

$$\langle f(X) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \langle X^n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \int_a^b x^n g(x)\, dx = \int_a^b f(x)\, g(x)\, dx = \int_a^b f(x)\, dG(x). \tag{5}$$

2. La recherche de la fonction $g(x)$ est facilitée par l'emploi des transformations intégrales linéaires. Soit $K(y \mid x)$ un noyau, analytique dans le domaine $x \in \mathcal{D}$, $y \in \mathcal{D}'$, $[a, b] \subset \mathcal{D}$, $[a', b'] \subset \mathcal{D}'$ et admettant un inverse $K^{-1}(x \mid y)$ dans ce domaine; soit $h(y)$ la transformée de $g(x)$ par K

$$h(y) = \int_a^b K(y \mid x)\, g(x)\, dx, \tag{6}$$

et

$$g(x) = \int_{a'}^{b'} K^{-1}(x \mid y)\, h(y)\, dy, \tag{7}$$

avec

$$K(y \mid x) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n(y)\, x^n \qquad (x \in \mathcal{D}).$$

On a

$$(8) \begin{cases} h(y) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n(y) \int_a^b x^n g(x)\, dx = \sum_{n=0}^{\infty} K_n(y) \langle X^n \rangle = \mathrm{Tr}[K(y \mid X)\, e^{-\beta \mathcal{H}}]\, [\mathrm{Tr}\, e^{-\beta \mathcal{H}}]^{-1}, \\ h(y) = \dfrac{\mathrm{Tr}[K(y \mid x)\, e^{-\beta \mathcal{H}}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta \mathcal{H}}}. \end{cases}$$

Si l'on peut calculer cette fonction $h(y)$, $g(x)$ est alors donnée par (7). *La fonction $h(y)$ est définie comme la fonction caractéristique de la grandeur X, associée au noyau $K(y \mid x)$.*

3. Deux noyaux sont particulièrement intéressants. Le premier est le noyau de Fourier : $K(y \mid x) = \exp iyx$. La *fonction caractéristique de Fourier* est donnée par

$$h_1(y) = \frac{\mathrm{Tr}[e^{iyX}\, e^{-\beta \mathcal{H}}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta \mathcal{H}}}, \tag{9}$$

avec

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iyx}\, h_1(y)\, dy. \tag{10}$$

Le second est le noyau d'Hilbert : $(1/\pi)\mathcal{P}[1/(z - x)]$, où $\mathcal{P}$ représente la partie principale au sens de Cauchy. La *fonction caractéristique de Hilbert* est donnée par

$$h_2(z) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \frac{\mathrm{Tr}\left[\dfrac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{z - X}\right]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta \mathcal{H}}} \qquad (z \text{ complexe}), \tag{11}$$

avec

$$g(x) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h_2(z)}{z - x}\, dz \tag{12}$$

La fonction $F(z) = h_2(z) + ig(z)$ est alors analytique dans tout le plan complexe z, $h_2(z)$ et $g(z)$ étant respectivement la partie réelle et la partie imaginaire d'une même fonction analytique $F(z)$.

On se propose de calculer, dans un travail ultérieur, la fonction de répartition de la distance d'un atome à sa position d'équilibre, dans un cristal parfait, en fonction de la température.

(1) STIELTJES, *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 8, 1894, p. J 1-J 122.
(2) J. A. SHOAT et J. D. TAMARKIN, *Am. Math. Soc.*, 1943.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Équation des ondes circulaires dans un milieu gyroparamagnétique*. Note de Mme **Jeanne Soutif-Guicherd**, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur rappelle les équations de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu représenté par une perméabilité tensorielle et contenu dans un guide d'onde circulaire. Il donne la valeur de la constante de propagation sous une forme susceptible d'un développement limité dans le cas d'un milieu paramagnétique et parvient ainsi aux équations des champs représentant une onde polarisée circulairement.

On rappelle qu'un milieu gyromagnétique est caractérisé par une susceptibilité et une perméabilité tensorielles (1), (2)

$$\vec{M} = \begin{vmatrix} \chi & j\xi & 0 \\ j\xi & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{vmatrix} \vec{H} \qquad \text{et} \qquad \vec{B} = \begin{vmatrix} \mu & jK & 0 \\ jK & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{vmatrix} \vec{H}$$

la direction privilégiée étant oz. Ces tenseurs peuvent aussi être obtenus en affectant d'une susceptibilité différente χ_d et χ_g les champs H_d et H_g tournant dans le sens direct ou inverse autour de la direction oz. Dans ce cas :

$$\chi = \frac{1}{2}(\chi_d + \chi_g) \qquad \text{et} \qquad \xi = \frac{1}{2}(\chi_d - \chi_g).$$

Les différentes quantités χ, ξ, μ, K sont des nombres complexes dans toute région affectée par une résonance.

Propagation dans un guide cylindrique. — On utilise les coordonnées cylindriques r, θ, z. Nous introduirons au lieu de r la variable sans dimension $\rho = \omega r/v$, où $v = c/\sqrt{\varepsilon\mu_z}$ est la vitesse d'une onde plane dans un milieu indéfini et isotrope de perméabilité μ_z.

Le champ électromagnétique s'exprime alors par

$$\vec{\mathcal{E}} = \frac{\vec{E}}{\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0}} \exp\left(j\omega t - \frac{\omega}{v}\gamma z\right),$$

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{\vec{H}}{\sqrt{\mu_z\mu_0}} \exp\left(j\omega t - \frac{\omega}{v}\gamma z\right),$$

où $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont des fonctions de ρ et θ seulement, γ étant la constante de propagation réduite déterminée par les conditions aux limites. La résolution des équations de Maxwell se fait généralement en exprimant E_r, E_θ, H_r, H_θ, en fonction de E_z, H_z qui sont liés par deux équations aux dérivées partielles du deuxième ordre. Mais lorsque μ est un tenseur, les équations n'admettent plus les deux séries de solutions simples $H_z = 0$ (mode E) et $E_z = 0$ (mode H), mais sont vérifiées par des solutions du genre $E_z = pH_z$ où p est une constante (3), (4).

On montre aisément que p doit vérifier une équation du deuxième degré

$$p^2 - \frac{L-M}{K_r\gamma}p + 1 = 0,$$

où

$$L = \gamma^2 + \mu_r, \qquad M = L\mu_r - K_r^2, \qquad \mu_r = \frac{\mu}{\mu_z}, \qquad K_r = \frac{K}{\mu_z}.$$

On a donc deux racines p_1 et p_2 déterminant deux solutions pour H_z; Φ_1 et Φ_2, la solution générale sera une combinaison linéaire des deux solutions. Nous l'exprimerons sous la forme

$$H_z = \Phi_1 + p\Phi_2 \qquad \text{et} \qquad E_z = p\Phi_1 + \Phi_2,$$

où p est la plus petite en module des racines. Cette écriture montre immédiatement que dans un milieu non gyromagnétique où $K = 0$, donc $p = 0$ les deux solutions sont bien les modes E et H.

Les deux fonctions Φ_1 et Φ_2 sont

$$\overline{\Phi}_{1,2} = A_{1,2}\, e^{j\eta n\theta}\, J_n(\lambda_{1,2}\rho)$$

où $\eta = \pm 1$, n est un nombre entier positif et

$$\lambda_1^2 = \frac{1}{\mu_r}(L - K_r\gamma p) = \frac{1}{\mu_r}\left(M + \frac{K_r\gamma}{p}\right) \qquad \text{et} \qquad \lambda_2^2 = \frac{1}{\mu_r}(M + K_r\gamma p) = \frac{1}{\mu_r}\left(L - \frac{K_r\gamma}{p}\right).$$

Les conditions aux limites :

1. $E_z \equiv 0$ déterminent A_1 et A_2,

$$A_1 = CJ_n(\lambda_1\rho_0) \qquad \text{et} \qquad A_2 = -CpJ_n(\lambda_2\rho_0).$$

2. $E_0 \equiv 0$ détermine la constante de propagation réduite, plutôt les deux valeurs γ_+ et γ_- associées aux deux ondes circulaires correspondant aux deux déterminations de η. Cette constante γ_η est solution de l'équation

$$(1) \qquad \frac{\mu_r\lambda_1^2 - M}{\lambda_1} J_n(\lambda_2\rho_0)\, J'_n(\lambda_1\rho_0) - \frac{\mu_r\lambda_2^2 - M}{\lambda_2} J_n(\lambda_1\rho_0)\, J'_n(\lambda_2\rho_0) = \eta n \frac{K_r\gamma^2}{\rho_0}\left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2}\right) J_n(\lambda_2\rho_0)\, J_n(\lambda_1\rho_0).$$

Cas du paramagnétisme. — Lors de la résonance paramagnétique, les différentes quantités χ' et χ'', ξ' et ξ'' restent petites devant 1 et permettent de considérer K et $\mu - 1$, comme des infiniment petits. Dans ces conditions, le mode de propagation ne diffère que très peu du mode de propagation dans une substance isotrope. Elle sera donc quasi-H_{nm} ou quasi-E_{nm}. Nous comparerons alors la constante γ à la valeur γ_0 qu'elle aurait loin de la résonance. De même, la quantité λ ne différera que peu de la quantité $\lambda_0 = \sqrt{1 + \gamma_0^2}$. On pose donc :

$$\lambda_1^2 = \lambda_0^2(1 + 2\delta_1) \qquad \text{et} \qquad \lambda_2^2 = \lambda_0^2(1 + 2\delta_2),$$

et l'on développe les fonctions de Bessel J_n et leurs dérivées J'_n en fonction de δ_1 et δ_2

Ondes quasi-E_{nm}. — Le calcul montre que l'on a $\gamma_+ = \gamma_-$ au 3e ordre près, donc pas d'effet Faraday.

Ondes quasi-H_{nm} où $\lambda_0 = a_{mn}/\rho_0$ avec $J'_n(a_{nm}) = 0$ en nous limitant au 2e ordre près portons dans (1)

$$J_n(\lambda\rho_0) = J_n(a_{nm})\left[1 - \frac{\delta^2}{2}(a_{nm}^2 - n^2)\right]$$

$$J'_n(\lambda\rho_0) = \frac{J_n(a_{nm})}{a_{nm}}[-\delta(a_{nm}^2 - n^2) + \delta^2(a_{nm}^2 - 2n^2)]$$

L'équation devient un développement au 1er ordre près après élimination de la solution $\delta_1 - \delta_2 = 0$

$$(\mu_r\lambda_0^2 - M)(a_{nm}^2 - n^2) + (\delta_1 + \delta_2)[n^2\mu_r\lambda_0^2 + M(2a^2 - 3n^2)] = 2\eta n K\gamma^2$$

Nous la résolvons en posant :

$$\gamma = \gamma_0[1 + f(\mu_r - 1) + \eta g K]$$

f et g étant des constantes que l'on obtient par identification

$$f = \frac{1}{2} \qquad \text{et} \qquad g = \frac{n}{(a_{nm}^2 - n^2)}.$$

Pour les ondes H_{om}, $n = 0$ entraîne $\gamma_+ = \gamma_-$ donc il n'y a pas d'effet Faraday. Pour $n = 0$, on constate qu'à n donné, a_{nm} croît avec m donc g décroît avec m : l'effet Faraday est maximum pour $m = 1$.

Dans ces conditions, comme $a_{n1} \# n + 0,808\sqrt[3]{n}$.

$$g \# \frac{1}{1,62\sqrt[3]{n}}$$

C'est donc le mode H_{11} qui est le plus sensible à l'effet Faraday. Nous supposerons désormais ce mode où

$$a = 1,84 \qquad g = 0,42$$

composantes des champs

Les expressions développées de Φ_1 et Φ_2 conduisent aux valeurs suivantes

$$E_z = \frac{1}{2}B_\eta e^{j\eta\theta}\frac{K\gamma_0}{2\lambda_0^2}\lambda_0\rho J'(\lambda_0\rho),$$

$$H_z = \frac{1}{2}B_\eta e^{j\eta\theta}\left[J(\lambda_0\rho) + \eta g K\frac{\gamma_0^2}{\lambda_0^2}\lambda_0\rho J'(\lambda_0\rho)\right],$$

où $B_\eta = C(1 - p^2)J_1(a)$, constante pour une fréquence, un guide et un milieu donnés. Les expressions finales des parties finies des quatre composantes trans-

versales sont alors :

$$E_r = \frac{1}{2} B_\eta e^{j\eta\theta} \frac{1}{\lambda_0} \eta \frac{J(\lambda_0\rho)}{\lambda_0\rho},$$

$$E_\theta = \frac{1}{2} B_\eta e^{j\eta\theta} \frac{j}{\lambda_0} J'(\lambda_0\rho),$$

$$H_r = \frac{1}{2} B_\eta e^{j\eta\theta} \frac{-\gamma_0}{\lambda_0\sqrt{\mu_r}} J'(\lambda_0\rho),$$

$$H_\theta = \frac{1}{2} B_\eta e^{j\eta\theta} \frac{-j\gamma_0}{\lambda_0\sqrt{\mu_r}} \eta \frac{J(\lambda_0\rho)}{\lambda_0\rho}.$$

Nous donnerons dans une Note suivante le calcul de l'effet Faraday à partir de ces valeurs des champs polarisés circulairement

(1) B. D. H. TELLEGEN, *Philips Res. Rep.*, 3, 1948, p. 81.
(2) J. SOUTIF-GUICHERD, *Cahiers de Physique*, 62, 1955, p. 32.
(3) H. GAMO, *Journ. Phys. Soc. Japan*, 8, 1953, p. 176.
(4) VAN TRIER, *Thèse*, Leiden, 1953.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur le polymorphisme des cristaux de bichromate de potassium.* Note (*) de M. **JEAN JAFFRAY** et Mlle **ANDRÉE LABARY**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Nos expériences montrent la complexité des phénomènes de polymorphisme présentés par les cristaux de bichromate de potassium et modifient les conclusions admises précédemment, en particulier l'existence d'une seule transformation à 237°C.

1. On admet communément que les cristaux de bichromate de potassium $Cr_2O_7K_2$ peuvent exister sous deux formes cristallines l'une triclinique et l'autre monoclinique. La première serait stable à la température ordinaire; la deuxième serait aussi observable dans les mêmes conditions à l'état métastable, la transformation de l'une en l'autre intervenant à 237° C (1).

2. Partant de cristaux du commerce purs, recristallisés dans l'eau distillée, nous avons observé par analyse thermique une transformation endothermique à 269 ± 2° C mais celle-ci n'est pas réversible; au refroidissement, on observe un phénomène exothermique beaucoup plus atténué vers 240° C. Cette deuxième transformation est observable que le sel initial ait été ou non porté jusqu'à la fusion (398°C). Le même produit, chauffé de nouveau, montre une transformation endothermique à 255±2° C mais ne donne plus rien à 269° C. Le refroidissement donne des phénomènes analogues à ceux de la première analyse; les opérations suivantes se comportent comme la seconde.

On peut interpréter ces résultats en admettant que les cristaux initiaux constituent une variété A, stable à la température ordinaire, qui se trans-

forme en une variété C à 269° C. Mais le refroidissement transforme les cristaux C en une nouvelle variété B à 240° C et, inversement la variété B se transforme en la variété C par réchauffement à 255° C. La variété B serait métastable à la température ordinaire.

3. La dilatométrie faite sur des cristaux massifs ou sur des barreaux de monocristaux agglomérés apporte les renseignements complémentaires suivants : la transformation initiale A → C de 269° C se fait avec une augmentation de volume considérable : 5,2 % par températures croissantes; au contraire, la transformation B → C de 255° C se fait avec une légère diminution de volume de 1 ‰ par températures croissantes. De plus, lors du premier refroidissement, la transformation de la variété C en la variété B n'est pas absolument totale et une petite fraction de C donne la variété A. Des échauffements successifs au-dessus de 270° C, suivis de refroidissements, ont pour effet de faire disparaître complètement la variété A à la température ordinaire au profit de la seule variété B.

4. Les spectres de diffraction des rayons X confirment que les cristaux A, B et C ont des structures différentes; des recherches sont en cours pour préciser les relations entre ces cristaux et les variétés triclinique et monoclinique déjà connues.

5. On peut passer de l'état métastable B à l'état stable A par dissolution dans l'eau et recristallisation. Une forte compression transforme aussi en grande partie les cristaux B en cristaux A à la température ordinaire avec dégagement de chaleur; on peut penser que l'effet de cette forte pression est analogue à un broyage énergique des microcristaux. A ce point de vue, le comportement des cristaux de bichromate de potassium ressemble beaucoup à celui de l'iodure d'argent I Ag pour lequel deux variétés, l'une cubique stable, l'autre hexagonale métastable, sont observables à la température ordinaire (²).

(*) Séance du 5 mars 1956.

(¹) Sahmen et Tammann, *Ann. Phys.*, 10, 1903, p. 879; Schemstochushny, *Z. anorg. Chem.*, 57, 1908, p. 267; Hauser et Herzfeld, *Z. phys. Chem.*, 68, 1909, p. 175; Duffour, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1022; Robinson, Stephenson et Briscoe, *J. Chem. Soc. London*, 1925, p. 127-547.

(²) Trillat, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 168.

MAGNÉTISME. — *Propriétés caractéristiques des galvanomètres suramortis montés en fluxmètres partiels.* Note de M. **Édouard Selzer**, présentée par M. Charles Maurain.

Les galvanomètres suramortis, montés en fluxmètres partiels pour l'enregistrement des variations du champ magnétique terrestre, présentent des propriétés remarquables qu'on ne semble pas avoir étudié systématiquement jusqu'ici.

L'étude classique des fluxmètres, instruments dont l'emploi sous la forme de *galvanomètres suramortis* de très grandes sensibilités ne cesse de croître, est restée paradoxalement jusqu'ici au stade élémentaire applicable correctement aux seuls *fluxmètres parfaits*.

Nous allons donc considérer un *fluxmètre réel*, dit encore *fluxmètre partiel* car, comme nous le verrons, sa durée d'intégration des variations de flux magnétique est limitée, caractérisé par un coefficient d'amortissement électromagnétique k supérieur à l'unité, mais non infini. D'autre part, nous allons tenir compte des effets de la self-induction et de l'amortissement mécanique, généralement négligés.

Le fluxmètre est supposé branché directement sur une bobine, avec ou sans noyau perméable, soumise à l'action d'un champ magnétique extérieur H, par exemple une des composantes du champ magnétique terrestre. Nous poserons $L/R = \tau$ pour la constante de temps du circuit complet, et nous admettrons que le flux magnétique envoyé par le champ terrestre à travers la bobine peut toujours se mettre sous la forme $-$ SH, S pouvant être considéré comme une constante dans une première étude et ce au même titre que L, ce qui, dans le cas d'une bobine à noyau, suppose pour ce dernier des propriétés magnétiques linéaires. Ce sera là la seule restriction importante, trop complexe pour être discutée ici-même, à la généralité de l'étude présente. Dans ces conditions l'équation complète du mouvement s'écrit :

$$(1) \qquad \tau I \frac{d^3\theta}{dt^3} + (I + \tau F)\frac{d^2\theta}{dt^2} + \left(\tau C + \frac{G^2}{R} + F\right)\frac{d\theta}{dt} + C\theta = \frac{GS}{R}\frac{dH}{dt}$$

qui pour $L = 0$, $C = 0$, $F = 0$, cas de la théorie classique élémentaire, donne bien par intégration

$$(2) \qquad \Delta\theta = \frac{S}{G}\Delta H,$$

équation d'un fluxmètre parfait.

Dans le cas général, la relation de proportionnalité entre $\Delta\theta$ et ΔH restera valable à une approximation donnée, même pour des variations de H de formes quelconques, si $G^2/2R\sqrt{IC} = k$ est assez grand et si τ est assez petit.

Pour nous en rendre compte nous avons déterminé la réponse du fluxmètre dans deux cas classiques :

I. *Cas d'une excitation sinusoïdale de pulsation ω variable.*

Pour une variation $\Delta H = h \operatorname{Sin} \omega t$ de H, la réponse en θ est de la forme $\Delta\theta = A \operatorname{Sin}(\omega t - \varphi)$ avec les valeurs suivantes pour A et $\operatorname{tg}\varphi$, écrites en introduisant la pulsation ω_0 des oscillations libres du fluxmètre et sa sensibilité σ

aux courants continus :

$$(3) \qquad A = \frac{\frac{\sigma}{R}\omega_0^2 S h}{\sqrt{\left[2\omega_0 k + (\omega_0^2 - \omega^2)\tau + \frac{\omega_0^3 \sigma^2 F}{2 R_C}\right]^2 + \left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega}\right)^2}};$$

$$(4) \qquad \operatorname{tg}\varphi = -\frac{\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega} - \frac{\omega_0^3 \sigma^2}{2\omega R_C}\tau F}{\tau(\omega_0^2 - \omega^2) + 2\omega_0 k + \frac{\omega_0^3 \sigma^2 F}{2 R_C}},$$

Une discussion complète de ces expressions ne peut être faite ici. L'essentiel est de remarquer que dans une large *bande de fréquences* centrée sur ω_0, le fluxmètre réel, comme le fluxmètre parfait, donne des réponses pratiquement proportionnelles et synchrones aux variations du champ magnétique, mais que, contrairement à ce qui se passe pour le fluxmètre parfait, cette bande se trouve limitée des deux côtés, la sensibilité diminuant du côté des ω faibles par l'*effet d'intégration partielle*, et du côté des ω forts par l'inertie mécanique et surtout par l'*inertie électrique* (self-induction) du montage, sous réserve pour celle-ci d'un phénomène de résonance qui fait que quand ω croît bien au-dessus de la valeur ω_0 il peut y avoir un renforcement important transitoire de la sensibilité avant que la décroissance ne devienne prépondérante.

II. *Cas d'un changement instantané* ΔH_0 *dans la valeur du champ.* — Supposons un coefficient d'amortissement assez grand. On peut alors intégrer les deux membres de l'équation (1) par rapport au temps, en négligeant avec une approximation suffisante le terme provenant de l'intégration de $C\theta$. On obtient (en laissant également de côté, mais par seul souci de simplicité, le terme en F) :

$$(5) \qquad LI\frac{d^2\theta}{dt^2} + RI\frac{d\theta}{dt} + G^2\theta = GS.\Delta H_0.$$

Comparons cette équation à celle d'un galvanomètre ordinaire supposé soumis à une variation instantanée ΔE_0 d'une force électromotrice extérieure. Nous voyons que le galvanomètre-fluxmètre se comporte vis-à-vis de la variation ΔH_0 du champ magnétique, comme le galvanomètre ordinaire vis-à-vis de la variation ΔE_0 de la force électromotrice, à condition de poser certaines *équivalences*. Les formes classiques des réponses nous sont donc bien connues. A titre d'exemple discutons cependant le cas de l'*apériodicité critique équivalente*, que l'on pourrait définir comme le cas où le fluxmètre, justement parce qu'il est suramorti pour des variations de courant électrique, aura pu être réglé exactement à l'amortissement critique pour des variations de flux magnétique. Ceci sera obtenu pour une valeur particulière $\tau_1 = RI/4G^2 = 1/8\omega_0 k$ de la constante de temps du circuit électrique.

La réponse du fluxmètre (en tant que fluxmètre) sera alors la plus rapide et donnée par l'expression

$$\theta = \frac{S\,\Delta H_0}{G}[1 - e^{-4\omega_0 kt}(1 - 4\omega_0 kt)]$$

qui met en jeu une constante de temps égale à $2\tau_1$.

Si la self est négligeable, on trouve facilement que la réponse sera donnée par l'expression

$$\theta = \frac{S\,\Delta H_0}{G}[1 - e^{-2\omega_0 kt}],$$

ce qui montre que, à des valeurs de k identiques, elle sera environ deux fois moins rapide.

Les réponses des deux types tendent toutes deux d'ailleurs, simultanément, vers des réponses instantanées, la valeur de L relative à τ_1 tendant alors vers zéro, quand cette valeur commune de k devient infinie. Il y a donc là, théoriquement, une situation limite curieuse.

Les applications numériques à des cas pratiques (période libre du fluxmètre de l'ordre de 9 s, k choisi entre 10 et 20), montrent que les diverses constantes de temps mises en évidence ci-dessus sont inférieures au dixième de seconde. Cependant si l'on est conduit à utiliser des bobines présentant de grosses selfs, les réponses du montage seront en général moins rapides, les *temps de réponse* dépassant toutefois rarement la seconde.

Des montages vérifiant bien l'ensemble des propriétés exposées ci-dessus et assurant en particulier une sensibilité constante à mieux que 10 % près, d'environ 1,4 mm par micro-gauss (sur l'enregistrement photographique), pour des *durées de phénomènes* allant de 2 s à 2 mn, les *ondes longues* se trouvant progressivement éliminées de façon commode et partiellement réglable, ont été réalisés l'an dernier par l'auteur à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt.

Cette réalisation sert de *montage pilote* pour les enregistrements *complets* de ce type (c'est-à-dire comportant l'enregistrement des trois composantes principales du champ magnétique terrestre) prévus pour les Expéditions antarctiques françaises en Terre Adélie, et d'autres Missions françaises ou étrangères participant à l'Année Géophysique internationale 1957-1958.

ÉLECTRONIQUE. — *Instabilité des faisceaux électroniques soumis à un champ magnétique.* Note (*) de M. **Bernard Epsztein**, présentée par M. Camille Gutton.

On a récemment signalé (1) le fait observé expérimentalement qu'un faisceau électronique de forme tubulaire, plongé dans un champ magnétique parallèle

à son axe, se divise après un certain parcours en plusieurs faisceaux dont la section présente une allure tourbillonnaire.

Cet effet se produit même en l'absence d'ions positifs au sein du faisceau.

On peut tenter de donner une explication théorique simplifiée de ce phénomène en faisant les hypothèses suivantes :

1° L'instabilité est purement transversale, ce qui revient à dire que les vitesses de translation parallèles à l'axe n'interviennent pas. On suppose donc que la section d'un faisceau tubulaire abandonné sans vitesse initiale parallèle à son axe présentera au bout d'un certain temps un aspect analogue à celui observé expérimentalement.

2° La nature du phénomène n'est pas modifiée si le faisceau est plan au lieu d'être annulaire. Cette hypothèse est parfaitement confirmée par des expériences récentes de C.C. Cutler sur les faisceaux plans [2].

3° Le faisceau est supposé infiniment mince et de densité superficielle uniforme à l'origine.

4° Pour un faisceau plan infiniment mince abandonné sans vitesses initiales dans un champ magnétique parallèle à ce plan, il existe un état d'équilibre. C'est la stabilité de cet équilibre qu'on étudiera.

5° L'analyse sera faite dans les conditions habituelles des petites perturbations.

En résumé, on considère un faisceau indéfini, infiniment mince situé dans le plan Ox, Oz, de densité σ_0 plongé dans un champ magnétique constant d'induction B parallèle à Oz, au repos à l'instant $t=0$. A cet instant, on imprime au faisceau une petite déformation sinusoïdale dans l'espace et indépendante de Z de la forme

$$X - X_0 = \delta X = A\, e^{j\Gamma x_0}, \tag{1}$$

$$Y = \delta Y = B\, e^{j\Gamma x_0}, \tag{2}$$

l'indice zéro se rapportant à l'état d'équilibre.

On a alors les équations du mouvement (en M. K. S. rationnalisé)

$$\delta\ddot{X} - \frac{e}{m} B\, \delta\dot{Y} = \frac{e}{2\pi\varepsilon_0 m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma(X - x)\sqrt{dx^2 + dy^2}}{(X - x)^2 + (Y - y)^2}, \tag{3}$$

$$\delta\ddot{Y} + \frac{e}{m} B\, \delta\dot{X} = \frac{e}{2\pi\varepsilon_0 m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma(Y - y)\sqrt{dx^2 + dy^2}}{(X - x)^2 + (Y - y)^2}, \tag{4}$$

x, y, coordonnées courantes du faisceau, ainsi que l'équation de continuité

$$\sigma_0\, dx_0 = \sigma \sqrt{dx^2 + dy^2}. \tag{5}$$

En combinant les équations de (1) à (5) et en négligeant les infiniments

petits d'ordre supérieur à 1, on aboutit à

(6) $$\delta\ddot{X} - \frac{e}{m}B\,\delta\dot{Y} = -\frac{e}{m}\,\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0}\Gamma\,\delta X,$$

(7) $$\delta\ddot{Y} + \frac{e}{m}B\,\delta\dot{X} = \frac{e}{m}\,\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0}\Gamma\,\delta Y,$$

c'est-à-dire

$$\delta X = \sum_1^4 A_n\,e^{j(\omega_n t - \Gamma x)} \quad \text{et} \quad \delta Y = \sum_1^4 B_n\,e^{j(\omega_n t - \Gamma x)}$$

avec

$$\omega_{1,2} \approx \pm\frac{e}{m}B \quad \text{et} \quad \omega_{3,4} \approx \pm j\frac{\sigma_0\Gamma}{2\varepsilon_0 B} \quad \text{en supposant} \quad |\omega_{3,4}| \ll \frac{e}{m}B.$$

On voit que ω_4 correspond à une solution croissant exponentiellement en fonction du temps. On peut tenir compte de la présence de plans conducteurs situés symétriquement par rapport au faisceau en ajoutant les force dues aux faisceaux images. (6) et (7) sont alors remplacées par

(6′) $$\delta\ddot{X} - \frac{e}{m}B\,\delta\dot{Y} = -\frac{e}{m}\,\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0}\Gamma\,\delta X\,\text{th}\,\Gamma d,$$

(7′) $$\delta\ddot{Y} + \frac{e}{m}B\,\delta\dot{X} = \frac{e}{m}\,\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0}\Gamma\,\delta Y\,\coth\Gamma d,$$

d étant la distance du faisceau à l'une des plaques, la valeur de $\omega_{3,4}$ n'est pratiquement pas modifiée.

Si, revenant à présent au système sans plans conducteurs, on excite le faisceau de manière à ne faire apparaître que l'onde amplifiée, on constate que $\delta X = \delta Y$. Les électrons se déplacent sur des plans faisant un angle de 45° avec celui du faisceau et, au bout d'un temps t, le faisceau ayant subi une petite déformation initiale sinusoïdale aura pour équation de position :

(8) $$Y = Be^{\omega t}\sin\Gamma(X - Y),$$

équation tout à fait compatible avec l'allure des phénomènes observés expérimentalement.

Si l'on soumet le faisceau à un champ électrique constant transversal E_{y0} (champs croisés), il est possible grâce à des conditions initiales appropriées d'imprimer à l'ensemble du faisceau un mouvement de translation uniforme dans la direction Ox dont la vitesse sera $v_0 = E_{y0}/B$. Un observateur accompagnant le faisceau constatera l'apparition des mêmes phénomènes car les équations du mouvement relatif sont rigoureusement identiques à (3), (4) et (5). Il existera donc une onde amplifiée dans la direction Ox dont le gain par unité de longueur s'écrit $j\gamma = \omega_4/v_0 = j(\sigma_0\Gamma/2\varepsilon_0 v_0 B)$. En supposant que le faisceau a une épaisseur d' finie, quoique très faible, et que sa densité soit ρ_0 on obtient

(9) $$\gamma = \frac{\Omega_0^2\Gamma d'}{2v_0\frac{e}{m}B}, \quad \text{avec} \quad \Omega_0^2 = \frac{e}{m}\,\frac{\rho_0}{\varepsilon_0}.$$

Cette expression est exactement celle du gain « diocotron » [3] mais elle a été obtenue ici indépendamment de tout glissement du faisceau sur lui-même (le calcul reste valable pour une couche monoélectronique) ce qui tendrait à prouver que l'effet « diocotron » n'est qu'un cas particulier d'un phénomène beaucoup plus général qui aurait sa source dans la pression interne du faisceau.

En conclusion, on peut noter que :

1° Par suite de l'analogie des phénomènes en présence ou en l'absence de champ électrique continu, il est possible d'utiliser un tube analogue à celui de H. F. Webster pour analyser le comportement d'un faisceau dans un tube M.

2° La présence du champ magnétique n'est pas indispensable à l'instabilité. Le calcul précédent effectué en supposant B nul montre qu'il peut exister une instabilité purement transverse.

3° L'énergie mise en jeu provient uniquement de la répulsion mutuelle des électrons. L'énergie cinétique du mouvement d'instabilité est nécessairement inférieure à celle correspondant au creux du potentiel provoqué par la présence du faisceau.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) H. F. Webster, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 11, 1955, p. 1386-1387.

(2) Communication personnelle.

(3) R. Warnecke, O. Doehler et D. Bobot, *Ann. Radioélectricité*, 5, n° 22, octobre 1950.

PIÉZOÉLECTRICITÉ. — *Sur une nouvelle méthode pour mesurer le facteur de qualité* Q *des cristaux piézoélectriques.* Note de M. **Hermann Mayer**, présentée par M. Eugène Darmois.

On décrit une nouvelle méthode pour déterminer d'une manière simple et précise le facteur de qualité Q des cristaux piézoélectriques. Cette méthode consiste à interrompre à l'aide d'un vibreur les oscillations haute fréquence qui excitent un cristal sur sa fréquence de résonance. La méthode a été utilisée pour déterminer le facteur de qualité du sulfate de glucinium qui à notre connaissance n'avait pas encore été déterminé.

Le principe de la méthode est le suivant : une triode reliée à un oscillateur de haute fréquence excite à la résonance un cristal piézoélectrique par l'intermédiaire d'un vibreur dont la fréquence est de 100 p/s. Pendant 1/100e de seconde, le cristal piézoélectrique est excité; pendant le centième de seconde suivant, l'anode de la triode est mise à la masse. Pendant ce temps le cristal piézoélectrique effectue des oscillations libres amorties dont on peut obtenir l'image sur l'écran de l'oscillographe cathodique. A partir de cette image, on peut déterminer le facteur de qualité Q à l'aide de trois mesures simples à effectuer.

Voilà le schéma général du montage utilisé (*figure*).

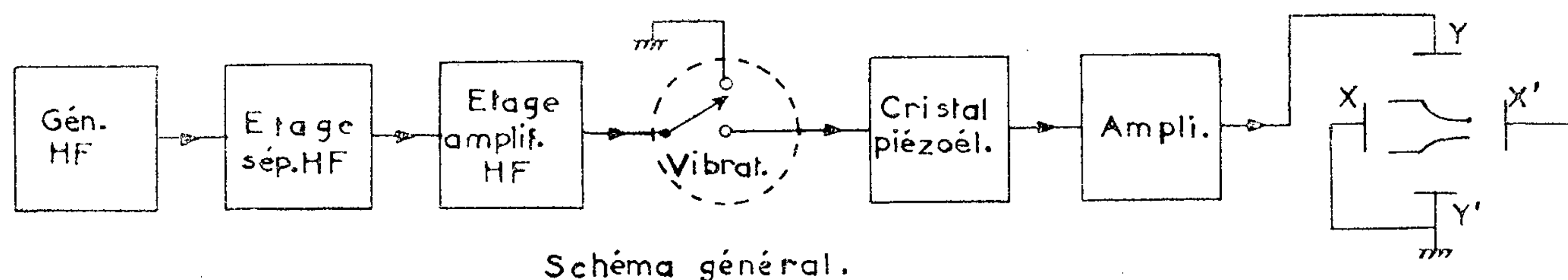


Schéma général.

Pour calculer le facteur de qualité Q on utilise l'expression suivante [1] :

$$Q = \frac{\pi f T}{2,303 \log\left(\frac{E_0}{E_1}\right)},$$

où

f est la fréquence de résonance en cycles par seconde ;

E_0 est l'amplitude de l'oscillation du cristal au début des oscillations libres amorties.

E_1 est l'amplitude de l'oscillation à la fin des oscillations libres amorties ;

T est le temps nécessaire pour que l'amplitude décroisse de E_0 à E_1 ;

f est lue directement sur l'échelle du générateur ;

E_0 et E_1 sont lues aussi directement sur un quadrillage en Plexiglas à carreaux de 2 mm. Si l'on veut faire une mesure plus précise, on photographie l'image obtenue sur l'écran de l'oscillographe cathodique.

T est lu en abscisse sur l'écran de l'oscillographe cathodique. Si l'on dispose d'un oscillographe cathodique à deux canaux on mesure T de la manière suivante : on superpose à l'oscillation amortie du cristal une sinusoïde de fréquence connue donnée par un générateur BF ou, avec plus de précision, par des impulsions brèves dont la fréquence de répétition est connue.

Si l'on ne dispose ni d'oscillographe à deux canaux ni de commutateur électronique, on module le Wehnelt en basse fréquence par une tension sinusoïdale à travers une capacité d'une centaine de picofarads. Nous avons utilisé dans ce but une fréquence de 2 kc/s.

La méthode est simple et précise, étant donné que pendant l'oscillation amortie le cristal n'est pas du tout chargé.

La théorie du phénomène est simple elle aussi, aboutissant à une équation différentielle du deuxième ordre sans second membre de type classique.

Nous avons déterminé d'après cette méthode, pour la première fois, le facteur de qualité Q du sulfate de glucinium ($SO_4Be + 4H_2O$). Nous avons utilisé pour ce but une coupe parallèle à la face (100).

Voici le résultat obtenu à la température de 20° C pour un cristal libre entre deux électrodes métalliques :

Dans le vide :

$$Q = 6\,700.$$

Dans l'air à la pression ordinaire :

$$Q = 3\,300.$$

(1) H. Mayer, *Thèse*, Nancy, 1955, p. 80.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre du Xénon entre* 21 000 *et* 27 000 Å. Note de M. **Georges Hepner**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le spectre du xénon est étudié dans un tube de Geissler entre 21 000 et 27 000 Å. Sur cinq nouvelles raies signalées, quatre ont pu être classées d'après les niveaux connus.

Introduction. — Le spectre du xénon dans l'infrarouge a été observé par C. J. Humphreys et H. J. Kostkowski (1) dans un tube de Geissler et par W. R. Sittner et F. R. Peck (2) dans un tube à décharge condensée. Ces derniers ayant fait leurs mesures jusqu'à 22 000 Å, il m'a semblé intéressant de les prolonger jusqu'à la limite de sensibilité de la cellule au sulfure de plomb.

Dispositif expérimental. — J'ai employé un tube de Geissler alimenté sous une tension de 10 000 V à 50 périodes et un courant moyen de 150 mA. Il a été rempli de xénon pur après un dégazage soigné des électrodes.

Un système à deux miroirs forme l'image du capillaire sur la fente du spectromètre.

Le spectromètre employé est muni d'un réseau échelette de 300 traits par millimètre, qui donne le maximum d'énergie dans le premier ordre pour 26 000 Å. Le dispositif, dû à Pfund, comporte deux miroirs paraboliques de 2 m de distance focale et deux miroirs plans. Tous ces miroirs ont un diamètre de 23 cm.

Pour réduire l'absorption atmosphérique dans la région spectrale étudiée, l'appareil doit être soigneusement desséché. Le spectromètre est dans une enceinte fermée, où l'on fait circuler de l'air sec. La largeur de fente utilisée couvre un intervalle de 0,8 cm^{-1} vers 25 000 Å.

Le calcul des longueurs d'onde a été fait par interpolation entre des raies du xénon observées dans les ordres supérieurs.

Résultats. — Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus.

ν observé (cm^{-1}).	Intensité.	Transition. Notation de Paschen.	de Racah.	ν calculé (cm^{-1}).
3770,98	30	$3d_2-2p_5$	$5d[1\,{}^1/_2]^0_1-6p[0\,{}^1/_2]_0$	3771,00
3805,29	60	$3d''_1-2p_9$	$5d[2\,{}^1/_2]^0_2-6p[2\,{}^1/_2]_2$	3805,82
4027,04	20	$3d'_1-2p_8$	$5d[2\,{}^1/_2]^0_3-6p[2\,{}^1/_2]_3$	4027,16
4310,00	10	$3d'_1-2p_9$	$5d[2\,{}^1/_2]^0_3-6p[2\,{}^1/_2]_2$	4310,42
4655,92	5	—	—	…

Dans la première colonne figurent les nombres d'onde ν observés; dans la deuxième colonne, les intensités mesurées sur l'enregistrement. La classification des nouvelles raies trouvées est faite d'après les niveaux du xénon donnés par C. J. Humphreys et W. F. Meggers (³). Les notations employées sont celles de Paschen, colonne 3 et celles de Racah, colonne 4. Cette dernière notation (⁴) correspond à un couplage (jl) et rend bien compte des niveaux observés dans le xénon. Les nombres d'onde calculés figurent dans la dernière colonne.

L'accord entre les valeurs des ν calculées et observées peut être considéré comme satisfaisant et la classification comme bien établie.

Conclusion. — Les nouvelles raies de X I trouvées dans l'infrarouge proche pourraient servir de repères dans une région pauvre en raies connues.

(¹) *J. Research. NBS.*, 49, 1952, p. 73.
(²) *J. Opt. Soc. Am.*, 39, 1949, p. 474.
(³) *J. Research. NBS.*, 10, 1933, p. 139.
(⁴) G. Racah, *Phys. Rev.*, 61, 1942, p. 537.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre d'absorption de l'oxyde azotique dans l'ultraviolet extrême.* Note de Mme **Janine Granier** et Mlle **Nicole Astoin**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le spectre d'absorption de NO gazeux a été étudié dans les mêmes conditions expérimentales que N_2O entre 150 et 1100 Å. On observe plusieurs spectres continus superposés à des bandes qu'il est difficile de séparer.

La présence de NO dans la haute atmosphère est fort probable bien qu'elle n'ait pas encore été mise en évidence avec certitude. Ce gaz étant un produit possible de la décomposition photochimique de N_2O, il était intéressant de poursuivre parallèlement l'étude de ces deux corps.

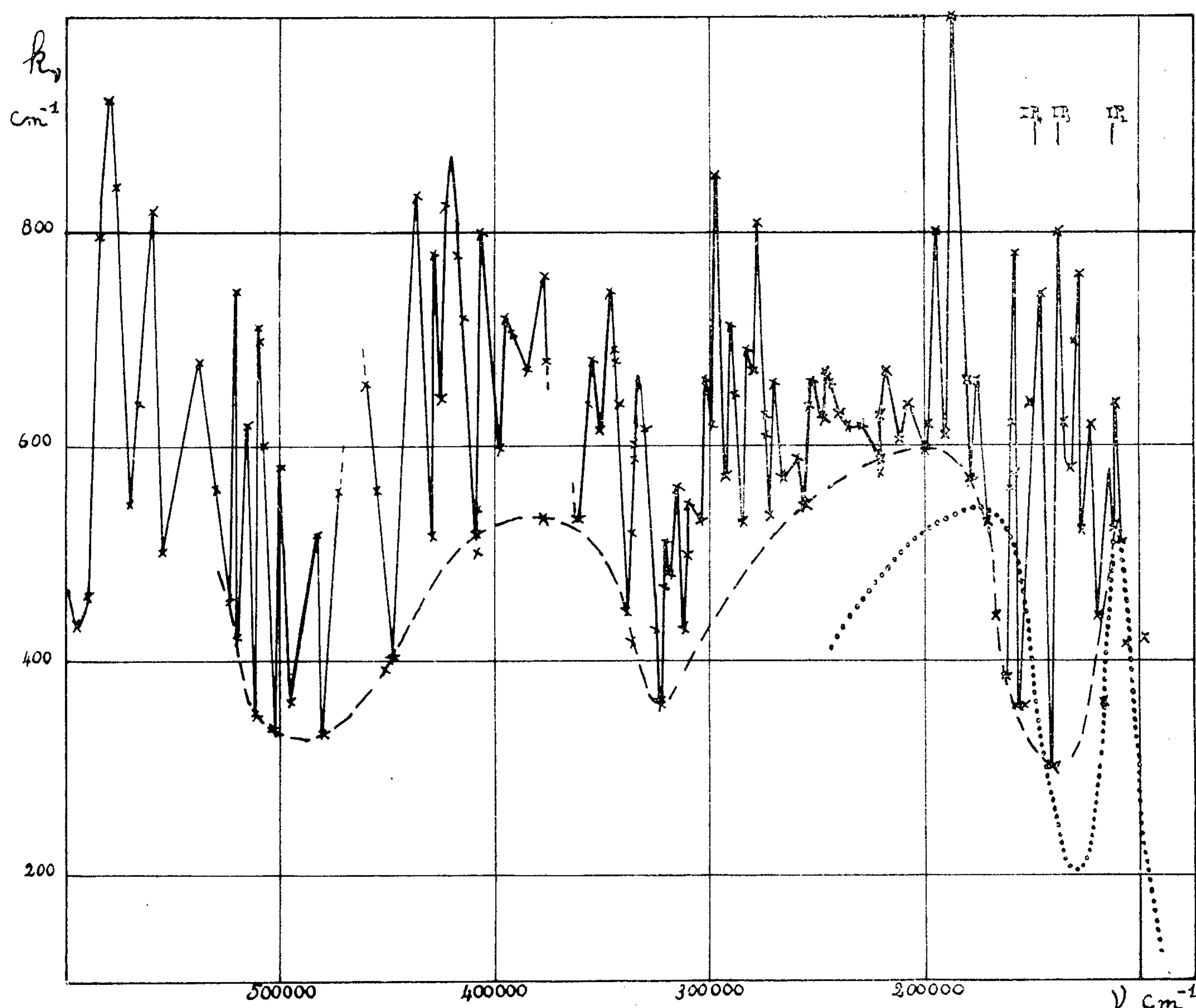
Dans une Note précédente (¹) nous avons donné quelques indications sur le spectre de N_2O dans l'ultraviolet extrême. La présente Note concerne l'oxyde azotique.

Différents auteurs ont étudié le spectre de NO en dessous de 1100 Å. Y. Tanaka (²) a mis en évidence plusieurs séries de Rydberg convergeant aux potentiels d'ionisation de la molécule NO^+. D'autre part H. Sun et G. D. Weissler (³) ont donné les valeurs des coefficients d'absorption de NO pour une soixantaine de raies entre 374 et 1300 Å. Ils observent un certain nombre de séries de bandes qu'ils n'ont pu classer; ils pensent que celle-ci sont superposées à plusieurs spectres continus dont il est difficile de déterminer la forme exacte.

Nos mesures vont de 150 à 1100 Å, les conditions expérimentales étant les mêmes que précédemment. L'oxyde azotique a été préparé et distillé selon un

procédé déjà décrit (¹); le produit obtenu d'un bleu très pâle à l'état liquide, contient moins de 1/1000ᵉ d'impuretés et pas d'oxydes supérieurs; les pressions utilisées, déterminées à ± 20 % près, variaient de 0,01 à 0,03 mmHg.

Nous noterons d'abord l'importante décomposition de NO par l'étincelle qui sert de source lumineuse : malgré un pompage énergique de la chambre à étincelles, il règne en effet dans celle-ci une pression de l'ordre de 0,001 à 0,0001 mmHg du gaz en étude dans le spectrographe; il en résulte dans le cas de NO un renforcement notable des raies de l'azote et de l'oxygène toujours présentes dans nos spectres, phénomène que nous n'avions pas observé dans des conditions identiques avec N_2O (par contre une observation semblable a été faite sur des spectres d'absorption de l'azote).

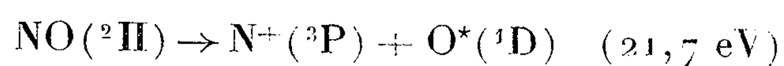


L'ensemble du spectre est représenté sur la figure ci-dessus où l'on a porté k_ν en fonction de ν, k_ν étant défini par la relation $I = I_0 e^{-k_\nu x}$, x étant l'épaisseur en centimètres du gaz et ramené aux conditions normales de température et de pression. La courbe en tirets, représente l'allure du spectre continu, tel que nous avons pu l'observer sous les pieds des bandes. La courbe en pointillés, vers les

grandes longueurs d'onde, a été reportée d'après la figure donnée par Sun et Weissler ([3]).

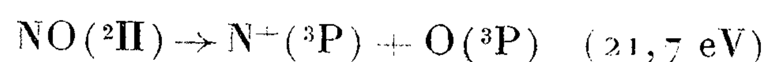
Nous observons trois spectres continus différents : l'un s'étend depuis la limite de nos mesures, soit 600 000 cm^{-1} jusque vers 500 000 cm^{-1} ($\lambda = 200$ Å). Le second, à partir de cette dernière fréquence, présente un maximum vers 385 000 cm^{-1} ($\lambda = 260$ Å) pour lequel k_ν est de l'ordre de 500 cm^{-1} et s'étend jusqu'à 325 000 cm^{-1} ($\lambda = 308$ Å) où commence le troisième spectre continu dont le maximum se situe à 200 000 cm^{-1} ($\lambda = 500$ Å, $k_\nu = 600$ cm^{-1}).

La discontinuité à 170 000 cm^{-1} (21,2 eV) pourrait être due au processus d'ionisation suggéré par H. D. Hagstrum ([5]) et ([6])



$$NO(^2\Pi) \rightarrow N^+(^3P) + O^*(^1D) \quad (21,7 \text{ eV})$$

ou bien



$$NO(^2\Pi) \rightarrow N^+(^3P) + O(^3P) \quad (21,7 \text{ eV})$$

selon que l'on admet comme énergie de dissociation de NO : 5,3 ou 6,5 eV.

Vers les grandes longueurs d'onde, notre précision est insuffisante et nous noterons seulement d'importantes variations d'intensité vers 110 000, 135 000, et 150 000 cm^{-1} qui concordent avec les potentiels d'ionisation trouvés par Tanaka ([2]) respectivement à 14, 1 eV (IP_2) 16,5 eV (IP_3) et 18,2 eV (IP_4).

Plusieurs systèmes de bandes diffuses, qu'il nous a été impossible de classer, sont superposés à ce spectre continu. Nous remarquerons l'existence de bandes très intenses ($k > 850$ cm^{-1}) aux environs de 585 000, 430 000, 290 000 et 190 000 cm^{-1}. Notons enfin, bien que notre domaine de pressions soit restreint, qu'il existe certainement un effet de pression non négligeable sur l'ensemble des bandes.

Étant donné la complexité du spectre de NO, ici comme dans les autres domaines spectraux, il n'est pas possible pour le moment de préciser quelles sont les transitions correspondant aux divers spectres continus. Notons seulement l'accord assez bon dans la région 200 000 à 100 000 cm^{-1} entre la forme du spectre continu donnée par Sun et Weissler et par nous-mêmes.

([1]) N. Astoin et J. Granier, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1736.
([2]) *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 39, 1942, p. 456.
([3]) *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1372.
([4]) J. Granier-Mayence, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 453.
([5]) *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 185.
([6]) *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1178.

RAYONS X. — *Spectre de fluorescence* L *du plutonium*. Note (*) de Mlles **Yvette Cauchois** et **Ioana Manescu**, présentée par M. Francis Perrin.

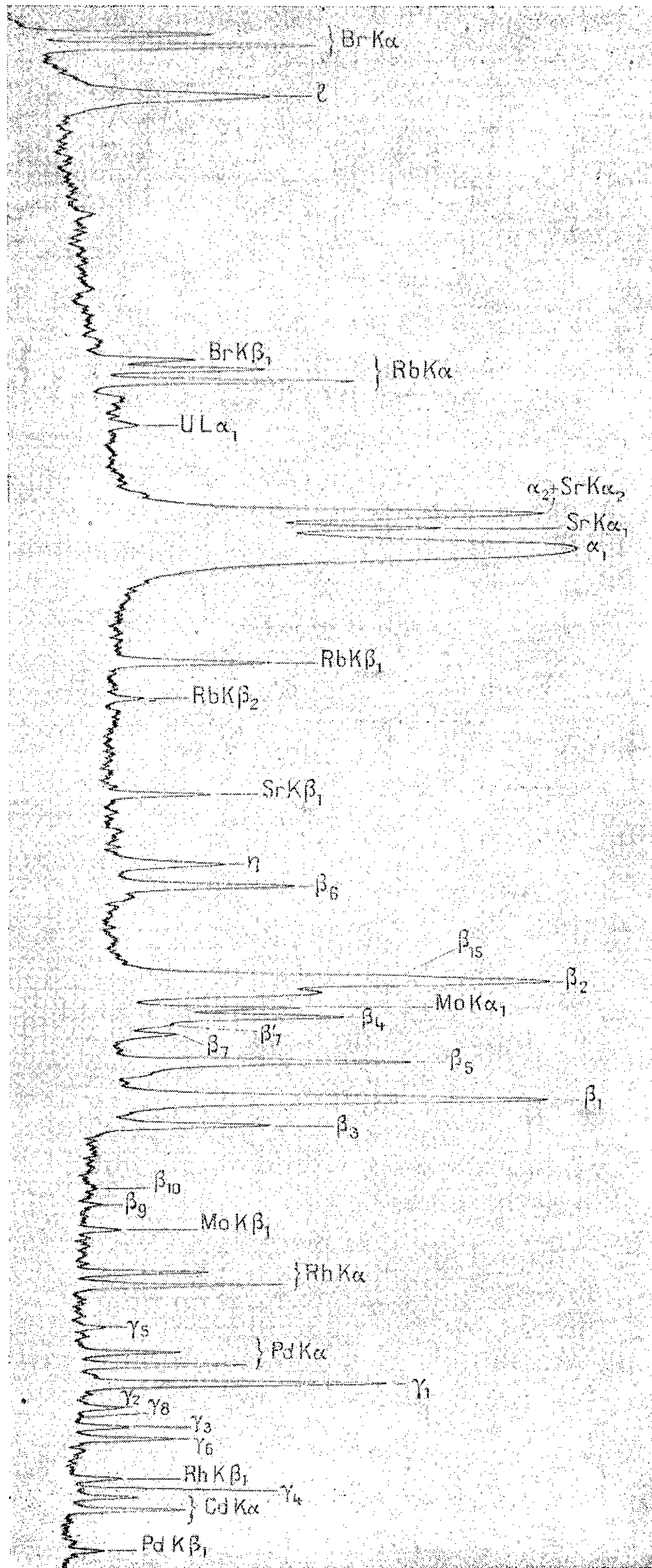
Les observations faites antérieurement pour le spectre d'absorption et quatre raies d'émission du plutonium à l'aide d'environ 10 mg de PuO_2 ont été étendues à une vingtaine d'émissions nouvelles.

Dans l'attente de nouveaux échantillons de plutonium en provenance du Commissariat à l'Énergie atomique, nous avons étendu nos recherches sur le spectre L de cet élément à l'aide de l'écran d'oxyde dont nous disposons. Cet écran a été préparé pour l'observation du spectre L d'absorption avec seulement 12,5 mg/cm² de plutonium répartis sur une surface de 6×13 mm. Utilisé par transparence, il avait donné, outre les absorptions L_I, L_{II} et L_{III}, les raies d'émission les plus fortes. Depuis nos premiers rapports sur ce sujet (1), (2), nous avons réalisé un montage destiné à l'excitation du spectre d'émission par fluorescence selon une disposition qui permet de l'enregistrer indépendamment du spectre d'absorption. Le rayonnement excitateur provient d'un tube à rayons X à anticathode de tungstène et fenêtre de beryllium (Machlett AEG 50) fonctionnant sous 45 kV et 25 mA. Le faisceau primaire qu'il émet frappe sous incidence normale l'écran de PuO_2 incliné d'environ 30° sur le plan horizontal; le rayonnement secondaire dû à cet écran est analysé dans une direction moyenne horizontale avec le même spectrographe que précédemment. Les temps d'exposition, sur plaques Guilleminot superfulgur, ont varié entre 1 et 40 h. Dans ces conditions toutes les raies dipolaires, quelques émissions quadripolaires comme β_9, β_{10}, β'_7, γ'_8, et des satellites accompagnant entre autres les émissions α, β_2, β_5, β_6 et l sont observables, ainsi que des transitions dues aux électrons de valence. Quelques raies de l'uranium apparaissent faiblement. La courbe reproduite ci-contre montre un enregistrement microphotométrique de l'un des clichés dû à la réflexion 100 d'un mica.

Le tableau donne la mesure d'un certain nombre de ces émissions comme complément à celles publiées et à titre de dépouillement préliminaire du spectre.

Émission.	$\lambda(uX)$.	$\frac{\nu}{R}$.	Émission.	$\lambda(uX)$.	$\frac{\nu}{R}$.
$L_I M_{II}$ β_4..........	704,7	1293,1	$L_{II} N_{IV}$ γ_1.......	577,7	1577,4
M_{III} β_3..........	667,3	1365,6	O_I γ_8.......	564,6	1614,0
M_{IV} β_{10}.........	646,9	1408,7	O_{IV} γ_6.......	558,6	1631,3
M_V β_9..........	640,3	1423,2	$L_{III} M_I$ l........	1020,5	893,0
N_{II} γ_2..........	569,5	1600,1	N_I β_6.......	750,0	1215,0
N_{III} γ_3..........	562,8	1619,2	N_{IV} β_{15}......	719,0	1267,4
O_{II} γ'_4..........	542,1	1681,0	$N_{VI,VII}$ β'_7......	701,6	1298,8
O_{III} γ_4..........	540,5	1686,0	O_I β_7......	698,8	1304,0
$L_{II} M_I$ η..........	757,5	1203,0	$O_{IV,V}$ β_5......	689,3	1322,0
N_I γ_5..........	597,6	1524,9			

Les mesures ont été faites par rapport à des raies K de référence émises par les éléments de numéro atomique 35 à 48 dans les mêmes conditions, par des écrans convenables substitués à l'écran de PuO_2. La source de plutonium utilisée ne permet pas de réaliser les conditions expérimentales les plus favorables pour l'émission dans cette région spectrale.


Br Kα
ζ
Br Kβ1
Rb Kα
U Lα1
α2+Sr Kα2
Sr Kα1
α1
Rb Kβ1
Rb Kβ2
Sr Kβ1
η
β6
β15
β2
Mo Kα1
β4
β'7
β7
β5
β1
β3
β10
β9
Mo Kβ1
Rh Kα
γ5
Pd Kα
γ1
γ2
γ8
γ3
γ6
Rh Kβ1
γ4
Cd Kα
Pd Kβ1

(*) Séance du 27 février 1956.

([1]) Y. CAUCHOIS, I. MANESCU et F. LE BERQUIER, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1780.

([2]) Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 81 S.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul de la susceptibilité magnétique des carbures acétyléniques.* Note (*) de MM. **JACQUES TILLIEU** et **JEAN GUY**, transmise par M. Jean Cabannes.

1. Les carbures acétyléniques présentent diverses liaisons σ comparables à celles déjà étudiées pour les carbures saturés ou éthyléniques, compte tenu de l'hybridation digonale des atomes de carbone triplement liés. Le tableau I complète les données numériques de deux Notes précédentes ([1]), en continuant d'utiliser des orbitales moléculaires, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques [coefficients de C. A. Coulson ([2])].

TABLEAU I.

Valeurs molaires $\times 10^6$.

	$-\chi_{zz'}$	$-\chi^L_{z'}$	$-\chi^L_{yy'}$	$+\chi^P_{yy'}$	$-\chi_{yy'}$	$-\chi$
Liaison σC—C (digonal-digonal)	1,81	2,53	3,43	0,77	2,66	2,38
Liaison σC—C (tétragonal-digonal)	2,07	4,18	5,22	1,90	3,32	2,91
Liaison C—H (digonal)	3,71	1,37	3,22	0,07	3,15	3,33

2. Les deux liaisons π de la triple liaison sont supposées décrites par les fonctions d'onde ψ_{0x} et ψ_{0y}, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques soit du type $2p_x$ pour la première soit du type $2p_y$ pour la seconde. La dégénérescence de ces fonctions impose de distinguer deux cas, suivant la direction du champ magnétique :

a. Lorsque le champ magnétique est parallèle à la direction Oz (axe de la liaison $C_A — C_B$), c'est-à-dire lorsqu'on désire calculer la composante χ_{zz}, la symétrie du système perturbé rend nécessaire l'utilisation des fonctions d'onde complexes $\psi_0 = (1/\sqrt{2})[\psi_{0x} \pm i\psi_{0y}]$. Dans ces conditions, les formules générales établies, dans une Note précédente ([3]), pour des fonctions d'onde réelles, ne sont plus valables. Toutefois on voit facilement que les fonctions ψ_0, supposées fonctions propres approchées de l'hamiltonien non perturbé de la molécule, sont également fonctions propres de l'hamiltonien perturbé avec la même approximation. Ceci démontre que l'on a rigoureusement $g_z = 0$, d'où la nullité du terme correctif paramagnétique. On a donc seulement à calculer, pour une paire d'électrons

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{4mc^2}\int (x_1^2 + x_2^2 + y_1^2 + y_2^2)\psi_0^2\, d\tau = \chi^L_x + \chi^L_y.$$

b. Lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la

liaison, c'est-à-dire suivant la direction Ox (ou Oy), la symétrie cylindrique disparaît et le calcul doit être conduit comme dans le cas des carbures éthyléniques [1], en tenant compte notamment des particularités dues à l'existence des plans nodaux. Il suffit de considérer la première paire d'électrons π décrite par la fonction d'onde

$$\psi_{0x} = \mathrm{N}[\varphi_{0\mathrm{A}}(1)\varphi_{0\mathrm{B}}(2) + \varphi_{0\mathrm{A}}(2)\varphi_{0\mathrm{B}}(1) + \lambda\{\varphi_{0\mathrm{A}}(1)\varphi_{0\mathrm{A}}(2) + \varphi_{0\mathrm{B}}(1)\varphi_{0\mathrm{B}}(2)\}],$$

avec

$$\varphi_{0\mathrm{A}} = \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_\mathrm{A} \sin\theta_\mathrm{A} \cos\varphi\, e^{-\beta r_\mathrm{A}}.$$

Les calculs pour la fonction ψ_{0y} seront analogues, à la permutation près entre x et y.

Avec l'approximation utilisée à un paramètre, toutes les susceptibilités sont calculables à partir des trois termes de Langevin.

$$\chi_u^\mathrm{L} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int_\mathrm{D}(u_1^2 + u_2^2)\,\psi_{0x}^2\,dr \qquad (u = \mathrm{X}, y, z)$$

(X est l'abscisse mesurée à partir du centre de gravité électronique du demi-espace D).

Les termes correctifs paramagnétiques sont donnés par les formules

$$\chi_{uu}^{+} = -\frac{(\chi_v^\mathrm{L} - \chi_w^\mathrm{L})^2}{\chi_v^\mathrm{L} + \chi_w^\mathrm{L}} \qquad \left(u = \begin{Bmatrix} \mathrm{X} & v \\ y & w \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathrm{X} \\ y \\ z \end{Bmatrix}\right)$$

et les composantes de la susceptibilité par

$$\chi_{uu} = \frac{4\chi_v^\mathrm{L}\chi_w^\mathrm{L}}{\chi_v^\mathrm{L} + \chi_w^\mathrm{L}}.$$

Le tableau II réunit les résultats obtenus avec une fonction orbitale moléculaire ($\lambda = 1$) et une fonction du type Heitler-London ($\lambda = 0$), avec les coefficients $\beta = 1{,}625/a_0$, $\rho = 1{,}20$ Å.

TABLEAU II.

Valeurs molaires $\times 10^6$.

	O. M.	H. L.		O. M.	H. L.
$-\chi_x^\mathrm{L}$	4,32	4,16	$-\chi_{zz}$	5,76	5,55
$-\chi_\mathrm{X}^\mathrm{L}$	1,38	1,09	$+\chi_{xx}^{+}$	2,63	2,02
$-\chi_y^\mathrm{L}$	1,44	1,39	$+\chi_{yy}^{+}$	2,71	2,48
$-\chi_z^\mathrm{L}$	5,79	4,97	$-\chi_{xx}$	4,60	4,34
$-\chi_{xx}^\mathrm{L}$	7,23	6,35	$-\chi_{zz}$	4,46	3,57
$-\chi_{yy}^\mathrm{L}$	7,17	6,05	$-\chi$	4,94	4,49

3. Par additivité, on obtient les susceptibilités moyennes des carbures acétyléniques. Le tableau III compare les valeurs obtenues pour quelques

carbures, par notre méthode avec les orbitales moléculaires (O. M.) ou avec la fonction du type Heitler-London (H. L.), par l'expérience (E), par l'ancienne systématique de Pascal (A. S.) ([4]), et enfin par la nouvelle systématique de Pascal et de ses collaborateurs (N. S.) ([5]).

TABLEAU III.

Valeurs molaires de $\chi \times 10^6$.

Corps.	O. M.	H. L.	E.	A. S.	N. S.
Acétylène	18,77	18,32	–	16,26	18,8
Heptine-1	75,72	75,27	80,8	76,76	76,65
Heptine-2	76,22	75,77	79,5	77,96	77,5

(*) Séance du 5 mars 1956.

([1]) J. GUY et J. TILLIEU, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 382 et **242**, 1956, p. 1278.

([2]) *Trans. Far. Soc.*, **33**, 1937, p. 388; *Proc. Phys. Soc.*, A **54**, 1942, p. 51.

([3]) J. TILLIEU et J. GUY, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1203.

([4]) P. PASCAL V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, **2**, p. 553; *Bull. Soc. Chim. F.*, 1912, p. 636.

([5]) A. PACAULT N. LUMBROSO, et J. HOARAU, *Cahiers de Physique*, **43**, 1949, p. 54.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les niveaux excités de* $^{153}_{63}$Eu. Note (*) de Mme NADINE MARTY et M. MICHEL VERGNES, transmise par M. Frédéric Joliot.

Mise en évidence, dans la désintégration de ^{153}Gd, en plus des photons de 103 et 69 keV émis dans la désintégration de ^{153}Sm, d'un photon de $98 \pm 0,5$ keV, dipôle électrique (α_k : $0,3 \pm 0,1$) non en coïncidence avec le γ de 103 keV, d'intensité voisine de celle du γ de 103 keV. Le rapport capture L/capture K à l'ensemble des désintégrations est supérieur à 1.

Dans une étude de la désintégration de $^{153}_{62}$Sm l'un des auteurs ([1]) avait pu déterminer la nature des niveaux excités de 103 keV (spin 3/2, parité +) et 172 keV (1/2, +) de $^{153}_{63}$Eu. Un rayonnement γ d'énergie voisine de 103 keV ([2]), plus précisément égale à 97,3 keV ([3]) ayant été signalé dans la désintégration par capture K de $^{153}_{64}$Gd, de période 235 jours, alors qu'il n'a pas été mis en évidence dans la désintégration de ^{153}Sm, nous avons essayé de préciser la nature de ce rayonnement.

La désintégration de ^{153}Gd a été étudiée par spectrométrie β, spectrométrie γ, coïncidences γ—γ et coïncidences entre spectromètre β et spectromètre γ,

Les sources ont été préparées à partir d'oxyde de gadolinium spectroscopiquement pur (Johnson Matthey), irradié pendant trois mois à la pile de Harwell; on a laissé décroître le produit pendant deux mois pour éliminer les corps à périodes courtes ^{159}Gd (18 h), ^{161}Gd (4 mn), ^{161}Tb (7 jours); il restait alors, avec une intensité de l'ordre de 1 % de celle de ^{153}Gd, des raies γ identifiables à celles de ^{160}Tb (73,5 jours).

Dans l'étude des électrons de basse énergie (*fig.* 1) on trouve, déjà mises en évidence dans la désintégration de ^{153}Sm, les raies de conversion K, L et M des photons $\gamma_1 = 103$ keV (K/L $= 6 \pm 0,5$) et $\gamma_2 = 69$ keV (K/L $> 4,5$). Le rapport $(I_{\gamma 69}/I_{\gamma 103})\,\mathrm{Sm}/(I_{\gamma 69}/I_{\gamma 103})\,\mathrm{Gd} = 1,2$ des intensités relatives des photons de 69 keV par rapport aux photons de 103 keV dans la désintégration de ^{153}Sm et de ^{153}Gd, a été obtenu par comparaison des hauteurs des raies γ_{1K} et γ_{2L}.

De plus, on met en évidence la raie de conversion K, γ_{3K}, d'un photon de $98 \pm 0,5$ keV, très faiblement converti dans la couche L. Le rapport des intensités des raies de conversion des photons de 98 et 103 keV est

$$\frac{\gamma_{3K}}{\gamma_{1K}} = 0,25 \mp 0,05.$$

Au compteur à scintillation, on détecte des photons de 41 keV (raie X de Eu), 69 keV et $100,2 \pm 0,7$ keV avec des intensités relatives, compte tenu de l'efficacité du cristal scintillateur et des pics de fuite, $I_{41}/I_{69}/I_{100,2} = 100/5/55$.

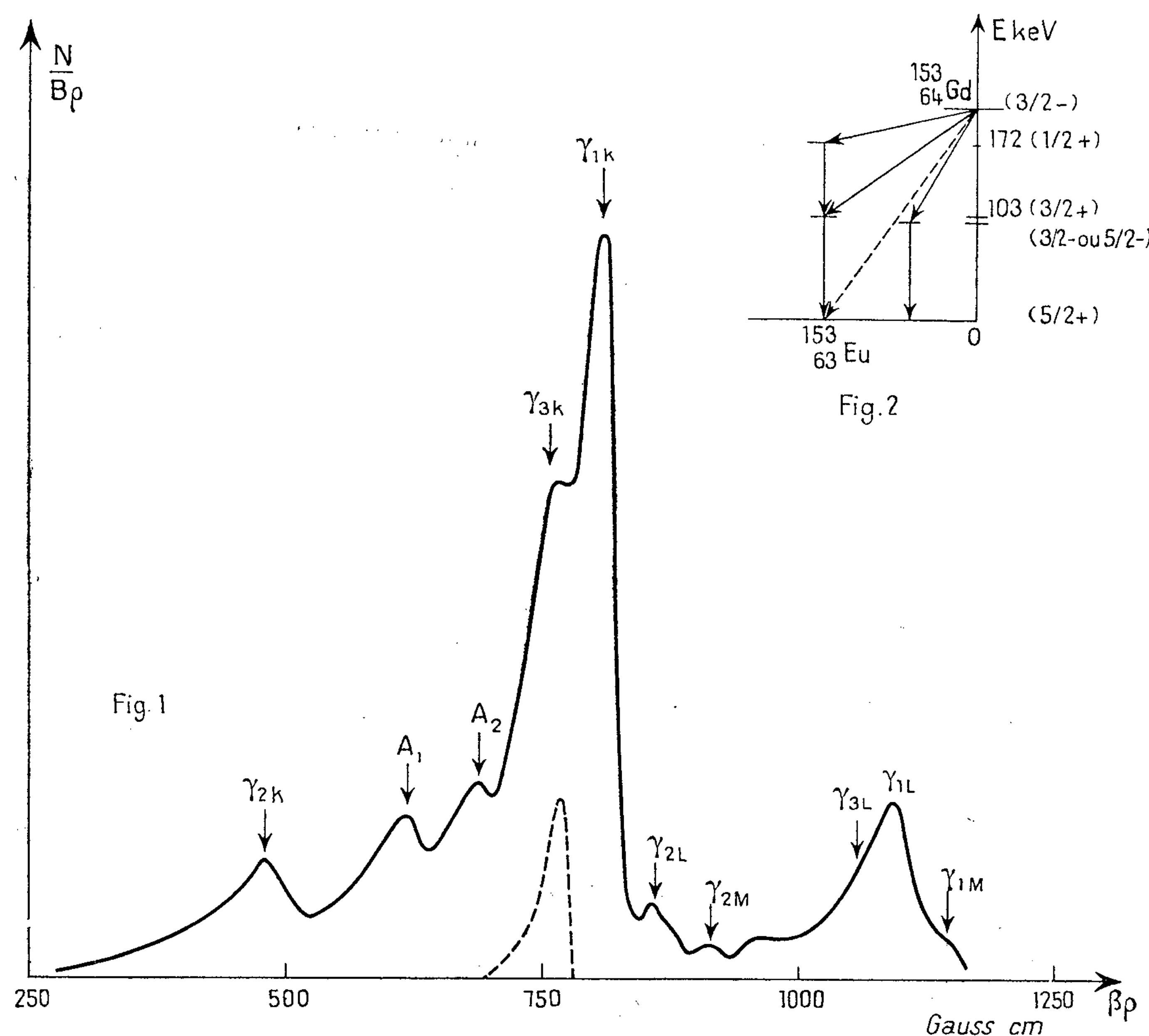


Fig. 1. — Spectres des électrons de conversion dans la désintégration de ^{153}Gd.
Fig. 2. — Schéma de désintégration de ^{153}Gd.

Par comparaison avec la raie de 103 keV émise dans la désintégration de ^{153}Sm, la raie de 100 keV apparaît élargie; elle est décomposable en deux raies de 98 et 103 keV d'intensité relative $I_{98}/I_{103} = 1,05 \pm 0,35$. On peut déduire aussi

l'intensité relative des raies de 98 et 103 keV du rapport des intensités des raies de 69 keV et (98 + 103) keV, par comparaison avec les intensités des raies de 69 et 103 keV de ^{153}Sm, puisque l'on connaît l'intensité relative des raies de conversion correspondantes; on trouve $I_{98}/I_{103} = 0,9 \pm 0,2$.

Connaissant le coefficient de conversion K du photon de 103 keV $\alpha_k = 1,2$, on en déduit pour le photon de 98 keV un coefficient de conversion $\alpha_k = 0,3 \pm 0,1$ compatible seulement avec celui d'un dipôle électrique. Les photons de 98 keV ne sont pas en coïncidence avec la raie de 103 keV.

L'intensité de la raie X.K de 41 keV est trop faible si toutes les désintégrations aux niveaux de 172 keV, 103 keV, 98 keV, et les désintégrations éventuelles aboutissant au niveau fondamental de ^{153}Eu se font par capture K. Nous n'avons pu, d'autre part, mettre en évidence de spectre β^+. Nous avons cherché à déterminer l'intensité des raies XL à l'aide d'un compteur proportionnel. Par comparaison avec les intensités des raies X, K et L accompagnant les raies de conversion dans la désintégration de ^{153}Sm, on en déduit pour ^{153}Gd un rapport capture L/capture K > 1. Ceci indiquerait que l'énergie disponible dans la capture aboutissant au niveau de 172 keV est inférieure à 50 keV.

Si, comme nous l'avons vérifié pendant une durée de trois mois, le photon de 98 keV a bien la même période que celui de 103 keV, on est conduit, pour les niveaux de ^{153}Eu, atteints dans la désintégration de ^{153}Gd, au schéma représenté figure 2. La présence d'un niveau faiblement excité, de parité différente de celle du niveau fondamental et des niveaux de 103 et 172 KeV serait due au fait que le noyau de ^{153}Eu est fortement déformé (4).

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) N. MARTY, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2516; *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 458.

(2) F. K. McGOWAN, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 163.

(3) E. L. CHURCH, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 626.

(4) S. G. NILSSON, *Kgl Danske Videnskab Selskal MatFys Medd*, 29, 1955, n° 16; B. R. MOTTELSON et S. G. NILSSON, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1615.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Évaporation et température nucléaires, résultats préliminaires de l'étude du spectre des photoprotons de la réaction* Cu(γ, p) Ni, *à l'aide d'un spectre de raies monochromatiques*. Note (*) de M. **RAYMOND CHASTEL**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La distribution énergétique des photoprotons produits, par un spectre comportant deux raies monochromatiques de 14,8 et 17,6 MeV, sur le cuivre a permis une mesure de la température nucléaire, la valeur obtenue pour une énergie d'excitation du noyau résiduel de 10 MeV est de $1,0 \pm 0,1$ MeV. Pour les énergies γ utilisées, l'effet photonucléaire direct ne semble pas très important.

L'interprétation de l'émission de particules photonucléaires fait appel

à deux sortes de mécanismes ([1]) à ([6]) : d'une part la désintégration du noyau composé par évaporation des nucléons, d'autre part l'effet photonucléaire direct sur un seul nucléon. Des études de spectres de photoparticules ayant été surtout faites à l'aide de spectres continus de freinage d'électrons, il était intéressant d'entreprendre une expérience à l'aide d'un spectre de raies monochromatiques dont les énergies et les intensités sont bien déterminées ([7]).

Une feuille mince de cuivre pur (mélange isotopique naturel) de 9,85 mg/cm² était appliquée sur la surface d'émulsions nucléaires (Ilford C2 de 400 μ d'épaisseur), l'ensemble était irradié avec des rayons γ comportant deux raies de 17,6 et 14,8 MeV d'intensités égales. Les irradiations étaient faites au Cavendish Laboratory à Cambridge avec MM. D. H. Wilkinson, A. R. Baker et D. D. Stewart, en utilisant un accélérateur de protons, bombardant une cible épaisse de LiOH. L'accélérateur fonctionnait à 780 KeV avec une intensité de 90 μA, les durées d'irradiation étaient de l'ordre de 1 ou 2 h. Le porte-plaque était disposé le plus près possible de la cible; le flux des rayons γ émis dans l'angle solide total au cours d'une irradiation était de l'ordre de 10^{10} quanta ([8]).

Les grains de voile, résultant des doses de rayonnement adoptées pour les irradiations, étaient assez denses, ils permettaient cependant de suivre sur toute leur longueur les plus longues traces de protons et de voir l'accroissement de densité de grains en fin de parcours. Pour éliminer les photoprotons issus d'autres matériaux que la feuille de cuivre (ceux de la boîte constituant le porte-plaque par exemple) et qui pouvaient traverser la feuille et s'inscrire de l'autre côté, dans l'émulsion, la feuille de cuivre et l'émulsion étaient appliquées contre une plaquette de graphite pur.

La surface totale examinée au microscope était de 6,37 cm² (3,45 cm² pour la zone recouverte par le cuivre) et le nombre de protons issus du cuivre était de 541 soit un peu plus de 150 protons par centimètre carré, ce qui souligne une des difficultés de cette expérience.

Pour chaque trace issue de la surface en contact avec le cuivre, les projections horizontales et verticales dans l'émulsion étaient mesurées au microscope. La détermination du facteur d'affaissement permettait à l'aide des projections de la trace, de calculer dans l'émulsion vierge : la longueur vraie de sa portion enregistrée, et l'angle qu'elle faisait avec le plan de la plaque.

La longueur donnait l'énergie du proton à son arrivée dans l'émulsion et l'angle fournissait la possibilité de calculer l'épaisseur moyenne traversée dans la feuille de cuivre.

La courbe de perte d'énergie par poids de matière traversée $dE/dx(E)$ pour le cuivre, permettait le calcul pour chaque trace de la perte moyenne d'énergie dans le cuivre. En définitive pour chaque proton l'énergie ε était obtenue en ajoutant à l'énergie de la particule lors de son entrée dans l'émulsion la perte moyenne d'énergie dans le cuivre. L'imprécision résultant du parcours dans le

cuivre mesurée par la moyenne des pertes d'énergie pour toutes les particules d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ était voisine de 0,6 MeV, cette valeur variant un peu avec ε. De plus, les rares traces pour lesquelles la perte d'énergie était supérieure à 1,5 MeV étaient éliminées de la statistique. On obtient en définitive, après correction habituelle des pertes de traces sortant de l'émulsion, le spectre énergétique des photoprotons $I(\varepsilon)\,d\varepsilon$.

Le modèle statistique du noyau (modèle d'évaporation) ([9]), donne en admettant la formation d'un noyau composé, une distribution énergétique des particules émises qui est la suivante :

$$I(\varepsilon)\,d\varepsilon = \text{const.}\ \varepsilon.\sigma_C(\varepsilon).\omega(\varepsilon_{bY} - \varepsilon).d\varepsilon$$

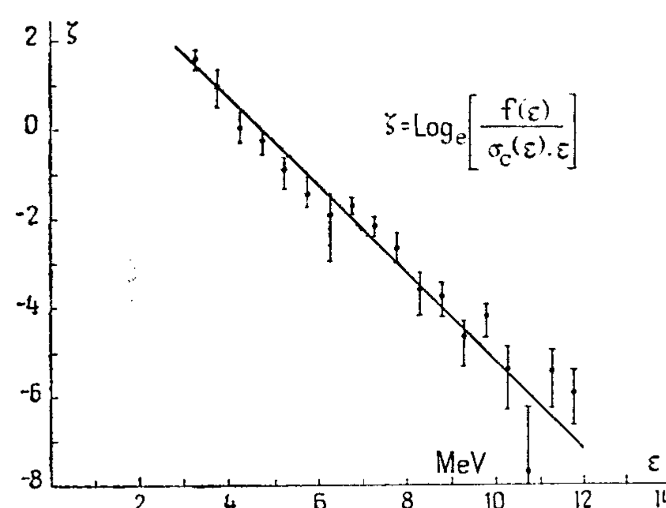
$\sigma_C(\varepsilon)$ est la section efficace de formation du noyau composé par capture du proton d'énergie ε par le noyau résiduel ayant une énergie d'excitation $\varepsilon_{bY} - \varepsilon$. $\omega(\varepsilon_{bY} - \varepsilon)$ est la densité de niveaux du noyau résiduel pour une énergie d'excitation $E = \varepsilon_{bY} - \varepsilon$ de ce même noyau résiduel. ε_{bY} est l'énergie maximum des protons. En utilisant un développement de Taylor pour l'entropie $S(E) = \text{Log}_e\,\omega(E)$, la formule précédente se met sous la forme suivante :

$$I(\varepsilon)\,d\varepsilon = \text{const.}\ \varepsilon.\sigma_C(\varepsilon).\exp\left[-\frac{\varepsilon}{\Theta(\varepsilon_{bY})}\right]d\varepsilon,$$

ce que l'on peut écrire :

$$\zeta = \text{Log}_e\left[\frac{I(\varepsilon)}{\varepsilon.\sigma_C(\varepsilon)}\right] = \text{const.} - \frac{\varepsilon}{\Theta(\varepsilon_{bY})}.$$

Si l'on admet que la température nucléaire Θ est une constante indépendante de l'énergie ε de la particule émise, ζ est une fonction linéaire de ε. Les valeurs de ζ peuvent être calculées à partir des valeurs expérimentales $I(\varepsilon)$ du spectre des photoprotons et des valeurs de $\sigma_C(\varepsilon)$ [nous avons pris les valeurs interpolées pour le nickel du tableau p. 352 donné par Blatt et Weisskopf pour $r_0 = 1{,}3.10^{-13}$ cm ([9])]. En portant les valeurs de ζ en fonction de ε,



les points s'alignent sur une droite dont la pente permet de calculer la température nucléaire Θ. On obtient $\Theta = 1{,}0 \pm 0{,}1$ MeV. Donc pour les deux raies

gamma de 14,8 et 17,6 MeV, ces résultats préliminaires montrent que l'effet photonucléaire direct pour les photoprotons du cuivre, à ces énergies, une importance relativement faible.

Ceci est en accord avec ce qui a été observé par Leikin, Ossokina et Ratner (10) pour leur irradiation à la plus basse énergie (énergie maximum du spectre continu 19 MeV), l'effet photonucléaire direct commence surtout à intervenir pour les irradiations aux énergies plus élevées.

D'autre part, D. L. Livesey (11) et D. L. Dixon (12) ont obtenu pour l'émission de photoneutrons du cuivre irradié par un spectre continu d'énergie maximum 70 MeV une température nucléaire $\Theta = 1,2 \pm 0,1$ MeV. Et Graves et Rosen (13) ont obtenu pour la diffusion inélastique des neutrons de 14 MeV sur le cuivre $\Theta = 0,77 \pm 0,08$ MeV. La valeur résultant de l'expérience décrite ici est en accord avec ces résultats.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) COURANT, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 703.

(2) STRAUCH, *Ann. Rev. Nucl. Sc.*, **2**, 1952, p. 105.

(3) CHASTEL, Thèse, Paris, Gauthier-Villars édit., 1952, *Journ. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 50.

(4) LEVINGER, *Am. Rev. Nucl. Sc.*, **4**, 1954, p. 13.

(5) TITTERTON, *Progr. Nucl. Phys.*, **4**, 1955, p. 22.

(6) CARVER, EDGE, WILKINSON, *Phil. Mag.*, **44**, 1953, p. 404.

(7) STEARNS, MC DANIEL, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 450; WALKER, MC DANIEL, *Phys, Rev.*, **74**, 1948, p. 315.

(8) Mesures faites à Cambridge par le Dr. Griffiths.

(9) BLATT, WEISSKOPF, WILEY, édit., 1952.

(10) LEIKIN, OSSOKINA, RATNER, *C. R., Ac. Sc. U. R. S. S.*, **102**, 1955, p. 245 et 493.

(11) D. L. LIVESEY, *Can. Journ. Phys.*, **33**, 1955, p. 383.

(12) D. L. DIXON, *Can. Journ. Phys.*, **33**, 1955, p. 785.

(13) GRAVES, ROSEN, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 343.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Réaction* $^{18}O(p, n)^{18}F$ *et niveaux du fluor* 18. Note (*) de M. **VICTOR NAGGIAR**, Mme **MONIQUE ROCLAWSKI-CONJEAUD**, Mlle **DOLLY SZTEINSZNAIDER** et M. **JACQUES THIRION**, présentée par M. Francis Perrin.

Les niveaux du fluor 18 sont recherchés par l'examen des seuils de neutrons lents dans la réaction $^{18}O(p, n)^{18}F$. Deux niveaux excités de 960 ± 10 et 1065 ± 15 keV sont observés et un troisième à 1245 ± 10 keV est vraisemblable.

Dans le but d'observer les niveaux excités du fluor 18, nous avons étudié la réaction $^{18}O(p, n)^{18}F$. La cible est constituée par de la vapeur d'eau. L'eau enrichie en ^{18}O (17 % de ^{18}O) nous a été envoyée par M. Dostrowsky du Weiszmann Institute of Science, Rehovot, Israël. L'épais-

seur de la cible est d'environ 15 keV pour des protons d'énergie de 2 MeV. Une feuille d'aluminium mince (1) (environ 300 μg/cm²) sépare la cible gazeuse de la canalisation sous vide de l'accélérateur van de Graaff de Saclay.

Deux détecteurs sont placés près de la cible dans une direction à 90° de celle du faisceau de protons. L'un est un compteur à BF_3(90 % de ^{10}B) entouré d'un cylindre de paraffine de 1 cm d'épaisseur et de 10 cm de long. L'autre est un compteur proportionnel à protons de recul rempli de méthane à la pression de 2 atm. Le premier détecteur est surtout efficace pour les neutrons peu énergiques; le second est réglé pour ne compter que les neutrons d'énergie supérieure à 200 keV. Un compteur à BF_3 identique au premier détecteur est placé loin de la cible et sert de moniteur de fond. Des mesures faites ainsi sans gaz dans la chambre-cible prouvent que nous ne comptons que les neutrons provenant de la réaction étudiée.

Les courbes d'excitation ont été relevées pour les deux compteurs, l'énergie des protons variant de 2,5 à 4,3 MeV. L'une des séries de mesures est donnée par les figures 1 et 2. Les deux détecteurs voient en général les mêmes résonances sauf celle de 3,770 MeV où la présence de neutrons lents (*fig.* 2) est très nette. Cette résonance n'a pas été décelée, ni par le compteur à méthane (*fig.* 1), ni par un compteur rempli d'hydrogène dont le seuil, en énergie de neutrons, a été fixé à 70 keV. Les résonances observées sont en général en accord avec les mesures antérieures (2). Le tableau donne l'ensemble des résultats obtenus.

Résonances dans $^{18}O(p, n)^{18}F$.

Mark-Goodman (*) E_p (keV).	Hill (**) E_p (keV).	Ce travail E_p (keV).	Mark-Goodman (*) E_p (keV).	Hill (**) E_p (keV).	Ce travail E_p (keV).
2 657 ± 2	2 649	2 665	3 495 ± 4	3 484	3 492
2 732 6	–	2 737	3 600 20	–	–
2 778 2	2 772	2 792	–	–	3 685
3 045 2	3 040	3 052	3 755 ± 20	–	3 770
3 170 2	3 163	3 189	–	–	–
3 268 2	3 264	3 286	–	–	3 901
3 386 ± 2	3 388	3 393	–	–	4 018

(*) *Rev. Mod. Phys.*, 27, n° 1, 1955, p. 145.
(**) *B. A. P. S.*, 30, n° 5, 1955, p. 15.

La figure 3 représente le rapport du taux de comptage du compteur à bore divisé par celui du compteur à protons de recul. Ce rapport est insensible aux résonances tant qu'un seul groupe de neutrons est en présence. Des discontinuités sont observées chaque fois qu'un seuil de neutrons lents est atteint. Cette méthode a été développée au Rice Institute par Bonner et ses collaborateurs (3). Pour des énergies de neutrons inférieures à 300 keV, le compteur à protons de recul a été remplacé par un compteur à BF_3 entouré d'un cylindre de paraffine de 5 mm d'épaisseur et de 10 cm de long. Sur la courbe

du rapport (*fig.* 3) nous notons trois discontinuités. La première, située à $E_p = 3605$ keV, correspond obligatoirement à un seuil. Les autres peuvent

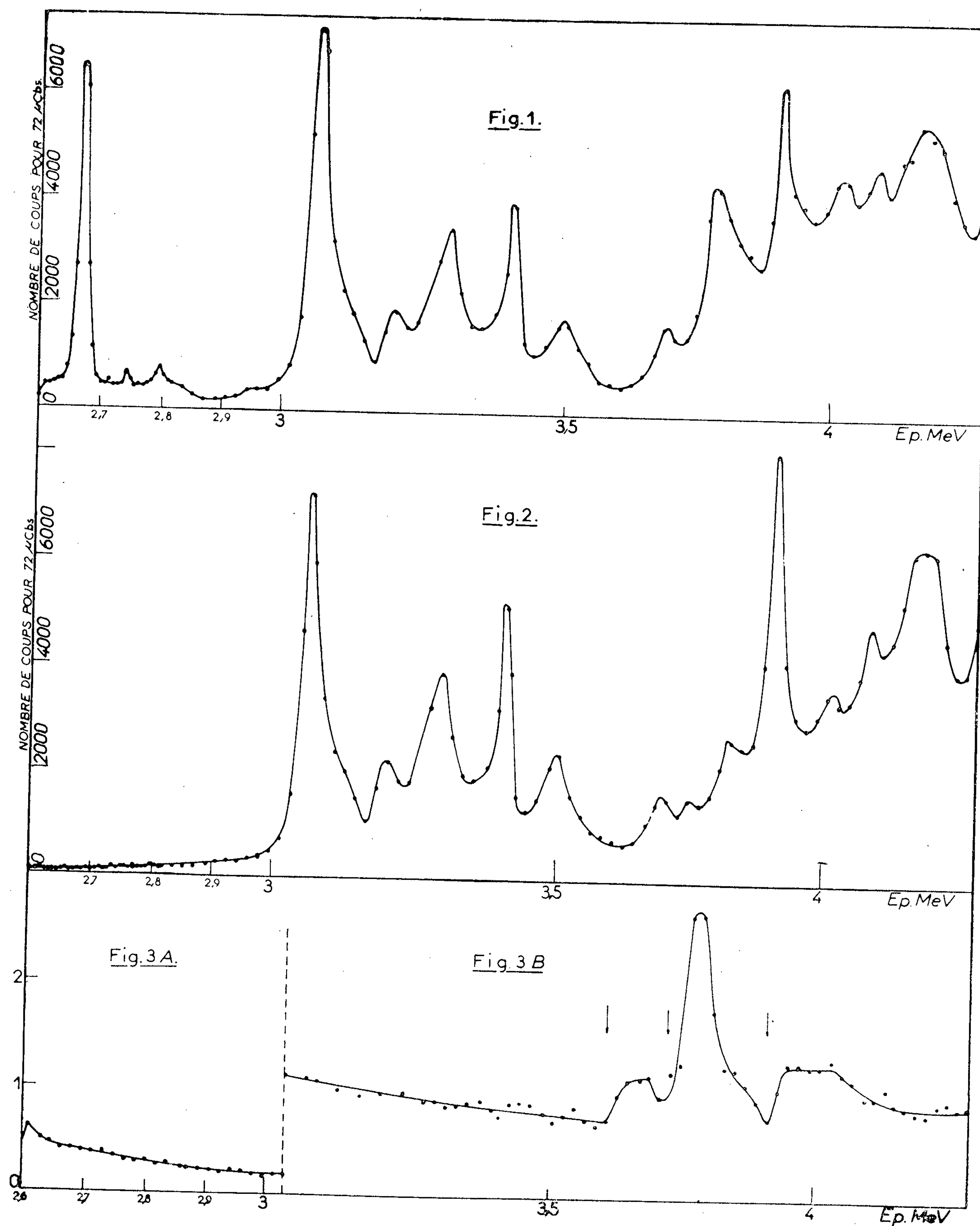


Fig. 1. — Courbe d'excitation obtenue avec compteur à BF_3, corrigée du fond et des neutrons parasites.

Fig. 2. — Courbe d'excitation obtenue avec compteur à protons de recul.

Fig. 3. — Courbe du rapport neutrons lents-neutrons rapides.
A. Obtenue avec un compteur long.
B. Obtenue avec un compteur à protons de recul.

correspondre à des résonances ayant des rapports d'embranchement en neutrons variant avec l'énergie. Toutefois l'examen de courbes d'excitation conduit à admettre un second seuil situé à $E_p = 3715$ keV. Le troisième, à $E_p = 3908$ keV, est plus incertain. Les niveaux excités correspondants du fluor 18 seraient de 960 ± 10 keV, 1065 ± 15 keV et peut-être 1245 ± 10 keV. Il n'y a pas d'autre niveau observé entre 0 et 1,65 MeV. L'étude des γ correspondants est en cours.

Le premier niveau peut correspondre à un photon γ de 945 ± 10 keV observé par P. C. Price [4] dans la réaction $^{14}N(\alpha, \gamma)^{18}F$. Le second est compatible avec les résultats de R. Middleton et C. T. Tai [5] concernant la réaction $^{20}Ne(d, \alpha)^{18}F$ et avec les observations de Price. Une comparaison avec les prévisions théoriques de J. P. Elliott et B. H. Flowers [6] est encore prématurée [7].

(*) Séance du 20 février 1956.

(1) Préparée par évaporation sous vide par le groupe de M. Prugne.

(2) F. A. Ajzenberg et T. Lauritsen, *Rev. mod. Phys.*, 27, n° 1, 1955, p. 77.

(3) R. M. Brugger, T. W. Bonner et J. B. Marion, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 84.

(4) *Proc. Phys. Soc.*, 68 A, 1955, p. 553.

(5) *Proc. Phys. Soc.*, 64 A, 1951, p. 801.

(6) *Proc. Roy. Soc.*, 229 A, 1955, p. 536.

(7) Depuis la rédaction de ce travail, l'étude des rayons γ de la réaction $^{16}O(^{3}He, p)^{18}F$ par Butler, Holmgren et Kunz (*B. A. P. S.*, 1, n° 1, 1956) confirme les deux premiers niveaux.

RADIOACTIVITÉ. — *Utilisation des courbes d'absorption des rayons β^- pour la détermination de l'énergie de ces rayons et l'identification de certaines substances radioactives.* Note (*) de Mlles **Marguerite Perey** et **Christiane Baltzinger**, transmise par M. Frédéric Joliot-Curie.

Comparaison des courbes d'absorption des rayons β^- en fonction des conditions expérimentales. Détermination de la masse superficielle A 1/2 absorbant de moitié ce rayonnement dans la zone comprise entre 20 et 2 % de l'activité initiale. Détermination du rapport entre l'énergie E_{max} (MeV) et le coefficient A 1/2 (g/cm² Cu). Utilisation de ces résultats.

Désirant utiliser la relation entre l'énergie des rayons β^- et leur coefficient d'absorption de moitié A 1/2 (g/cm²), établie par l'une de nous [1] pour l'identification de certaines substances radioactives, nous avons été amenées à reprendre ce travail déjà ancien. En effet, les progrès apportés dans la fabrication des compteurs et des appareils de numération ont montré que l'on n'utilisait alors qu'une partie de la courbe réelle. D'autre part, les valeurs des énergies maxima étaient connues avec moins de précision et certains spectres n'étaient pas identifiés comme complexes. Nous avions déjà pu donner la

valeur d'énergies qui n'avaient pas été déterminées ou dont les valeurs étaient inexactes.

Le dispositif expérimental est le même que dans le précédent travail [1]. L'allure générale des courbes d'absorption obtenues est la même que celle donnée par différents auteurs.

Nous avons déterminé pour un certain nombre de corps la courbe d'absorption de leurs rayonnements β^- d'énergies comprises entre 1 et 3 MeV, dans le cuivre et dans l'aluminium, en fonction de la masse superficielle des écrans (*fig.* 1).

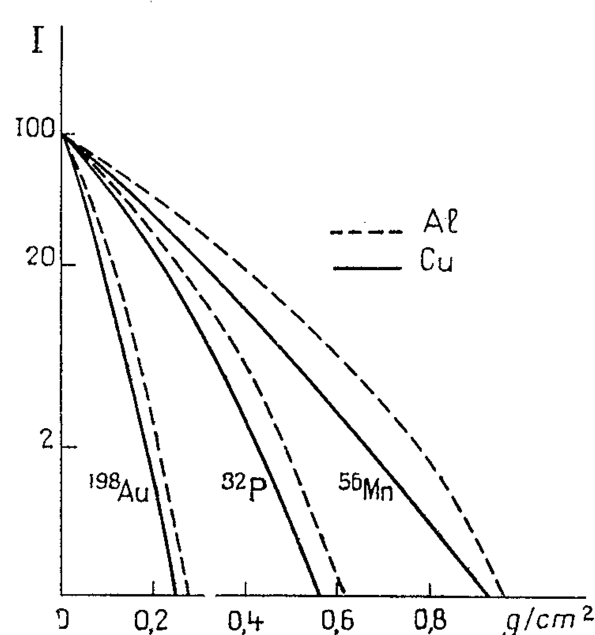


Fig. 1.

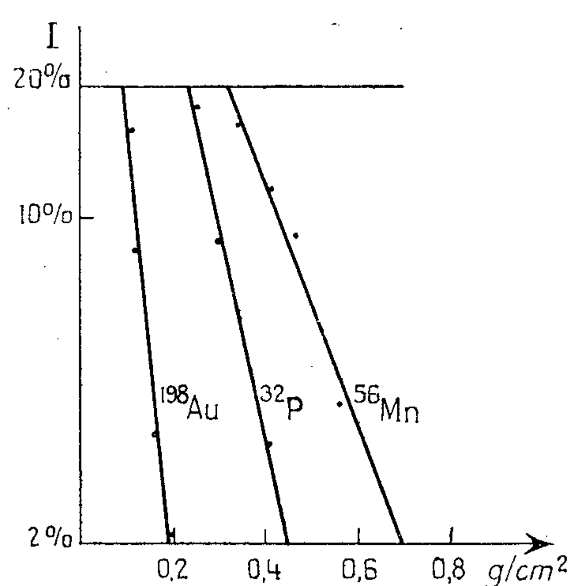


Fig. 2.

Pour toutes les substances radioactives que nous avons utilisées nous avons constaté que les courbes représentant les logarithmes des activités en fonction des masses superficielles des écrans de cuivre, présentaient une partie rectiligne entre 100 et 50 % de l'activité I_0 déterminée sans écran, et entre 20 et 2 %. La pente du début de la courbe étant beaucoup plus influencée par les conditions expérimentales et par la complexité du rayonnement, nous avons choisi la seconde portion comprise entre 20 et 2 % de l'activité I_0, pour déterminer le coefficient d'absorption de moitié A 1/2 correspondant à la masse superficielle diminuant de moitié l'intensité du rayonnement (*fig.* 2).

D'une façon générale le rayonnement β^- est plus absorbable dans le cuivre que dans l'aluminium, mais entre les valeurs de 20 à 2 % de I_0, les coefficients A 1/2 sont du même ordre dans le cuivre et dans l'aluminium. Il nous semble cependant préférable d'utiliser les écrans de cuivre.

On peut établir une relation entre ce coefficient A 1/2 et l'énergie maximum des rayons β^- (*fig.* 3) :

$$E_{max}(\text{MeV}) = \frac{\text{A } 1/2\,(\text{g/cm}^2\,\text{Cu}) + 0{,}014}{0{,}044} \qquad \text{pour} \quad 1 < E < 3\ \text{MeV}.$$

Cette relation a été établie avec des corps dont le spectre était simple ou lorsque seuls les rayons du spectre le plus énergique subsistaient pour la

valeur de l'activité correspondant à 20 % de I_0, la composante molle ayant été complètement absorbée.

Pour des substances dont les spectres complexes n'entrent pas dans ces catégories, nous avons essayé d'utiliser la valeur A 1/2 en fonction de la moyenne des énergies lorsque celles-ci sont voisines et en tenant compte de leurs proportions. Cette détermination a été faite pour ^{116}In : 0,95 MeV; ^{76}As : 2,88 ou 2,99 MeV. Il est bien entendu que ceci ne peut être qu'une approximation. Pour ces corps l'approximation serait aussi valable en prenant l'énergie maximum. De même dans le cas du ^{64}Cu où il y a émission de rayons β^- et β^+, d'énergies voisines, sans tenir compte de la légère différence d'absorption dans le cuivre des β^- et des β^+, en prenant E = 0,60 MeV, le point obtenu se situe sur la courbe.

Tableau relatif aux corps étudiés.

Source.	E_{max} (MeV) (²).	$A\frac{1}{2}$ (g/cm² Cu).	Source.	E_{max} (MeV) (²).	$A\frac{1}{2}$ (g/cm² Cu).
^{64}Cu......	β^- 0,57; β^+ 0,66	0,016	^{86}Rb......	1,76; 1,82	0,073
^{198}Au.....	0,96	0,029	^{152}Eu.....	1,88	0,067
^{116}In......	1,00	0,036	^{142}Pr.....	2,15; 2,23	0,075
^{24}Na......	1,39	0,044	^{56}Mn.....	2,81; 2,88	0,113
AcC″.....	1,60 (³)	0,053	^{76}As......	3,04; 3,15	0,117
^{32}P.......	1,70	0,067			

Nous avons comparé ces résultats obtenus au moyen d'un compteur cylindrique type Collège de France, à ceux obtenus avec un compteur cloche. La forme des courbes est très différente suivant les positions relatives des compteur-écrans-source, mais elle tend à prendre une pente voisine de celle déterminée avec le compteur cylindrique entre 20 et 2 % de I_0. La relation précédente est donc applicable, mais il est préférable de se placer dans les mêmes conditions qu'initialement, c'est-à-dire : environ 18 mm entre la source et le compteur et 4 mm entre les écrans et le compteur.

En déterminant au moyen de l'électromètre le coefficient A 1/2, pour le dépôt actif de l'actinium, la source étant placée à 5 cm de la chambre dite P_5 et les écrans à 1,5 mm de la source, on obtient une partie rectiligne entre 70 et 2 % de l'activité initiale. Les valeurs de A 1/2 obtenues ainsi sont les mêmes que celles déterminées au moyen des compteurs type Collège de France et des compteurs cloches.

Applications. — Connaissant la relation entre le coefficient d'absorption de moitié A 1/2 et l'énergie E, il est facile de déterminer le coefficient A 1/2 d'un rayonnement quelconque et de donner par interpolation la valeur de son énergie maximum avec une assez bonne précision lorsque le spectre est simple.

Nous avons établi les courbes d'absorption des rayons émis par des mélanges

homogènes de ^{137}Cs et de ^{32}P en proportions variables (*fig.* 4). [Nous n'avons pas tenu compte dans la construction de la courbe (*fig.* 3) de la valeur $A\ 1/2 = 0{,}026\ g/cm^2$ obtenue dans le cas du ^{137}Cs, sachant qu'il n'était pas rigoureusement pur].

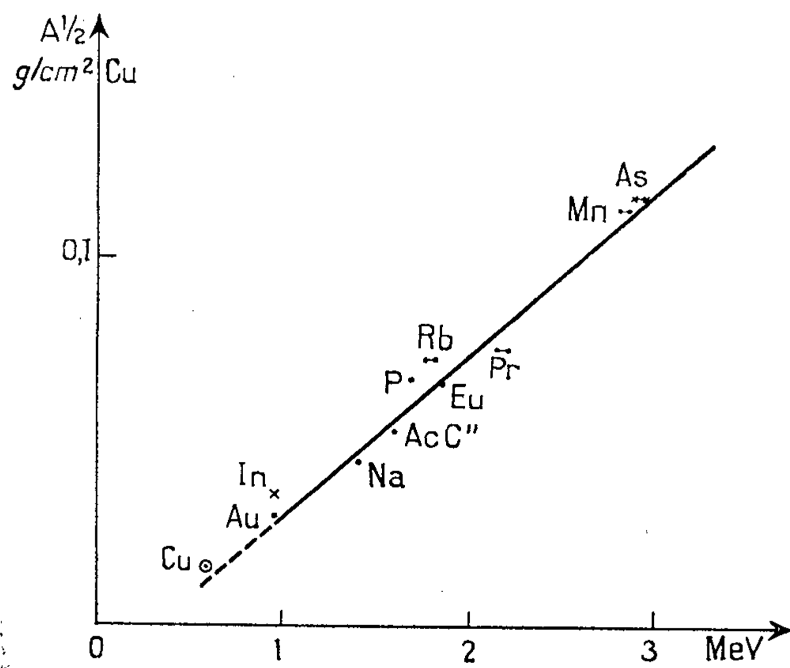


Fig. 3.

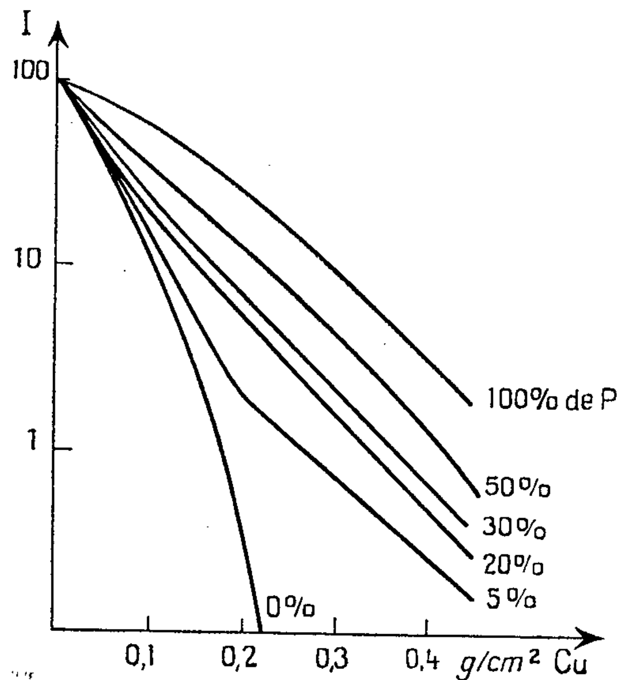


Fig. 4.

Lorsque la proportion du ^{32}P dans le mélange est importante, la partie comprise entre 20 et 2 % est rectiligne et sa pente est celle du ^{32}P pur; si la proportion de ^{137}Cs devient très importante, la partie comprise entre 20 et 2 % peut se décomposer en deux droites de pentes respectivement égales à celles des constituants purs; on peut même décomposer la courbe lorsque le point anguleux se place à 2 % car cette valeur de 2 % est rapportée à l'intensité initiale globale et non à l'intensité initiale du corps pur. On pourra donc déterminer l'énergie des rayons émis par certains mélanges ou par certains corps purs dont le rayonnement β^- est constitué par un spectre complexe.

L'identification des constituants d'un mélange peut également se faire dans le cas où l'un des corps a une période courte. Au cours d'essais de séparation du césium et du rubidium nous avons été conduites à vérifier la nature des produits utilisés. La courbe d'absorption dans le cuivre nous a donné, pour les deux produits, celle du césium. En effet le produit de ^{86}Rb, $T = 19{,}5$ jours, qui avait été employé, était ancien et devait être alors complètement désintégré. Il était, en principe, spectrographiquement pur, mais contenait du césium qui, grâce à sa longue période, subsistait seul.

(*) Séance du 13 février 1956.

(1) M. Perey, *J. phys. Rad.*, n° 1, 1945, p. 28-32.

(2) *Reactor Handbook Physics*, 1955.

(3) M. Lecoin, *J. Phys.*, n° 9, 1938, p, 81.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Concentration des isotopes du lithium par électromigration en phase fondue.* Note (*) de M. **Marius Chemla**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Une zone de NO_3Li est soumise à l'électromigration sur du papier d'amiante imprégné de NO_3Na-NO_3K fondu. Après un parcours de 20 cm le rapport $^7Li/^6Li$, en avant de la tache, atteint la valeur 5,0 alors qu'il est de 11,5 dans l'élément naturel. La différence relative de mobilité des ions ^6Li et ^7Li est voisine de 3 %.

Dans des expériences antérieures effectuées avec P. Süe et A. Bonnin, nous avons montré qu'il était possible de séparer partiellement des isotopes par électromigration dans des sels solides (1), fondus (2), et en solution aqueuse (3). Toutes ces expériences étaient réalisées en utilisant les deux isotopes radioactifs du sodium ^{22}Na et ^{24}Na. Ces résultats ont été étendus au cas d'isotopes naturels stables. Notre choix s'est porté sur ceux du lithium qui présentent une grande différence relative de masse (15,4 %) et qui peuvent être déterminés facilement au spectromètre de masse. En outre, du point de vue théorique, ces expériences permettent d'évaluer la différence relative de mobilité des ions : cette grandeur peut être reliée non seulement à la différence relative de masse, mais aussi à leur masse absolue.

L'électromigration sur une bande de papier d'amiante de $40 \times 1,5$ cm, imprégnée du mélange 55 % NO_3K et 45 % NO_3Na, est effectuée à 300° C suivant la méthode décrite précédemment (2); la zone initiale est constituée par un dépôt d'environ 15 mg de NO_3Li pur. La tension appliquée est de 620 V et l'intensité du courant de 150 mA. La distance parcourue au bout de 2 h est de 20 cm, soit environ 10 cm/h pour un champ de 16 V/cm. A la fin de l'expérience, le papier est découpé en échantillons de 0,3 cm; chacun d'eux est lavé à l'eau distillée, et les solutions salines ainsi obtenues sont traitées à l'alcool isoamylique pour en extraire le lithium.

La mesure du rapport isotopique est effectuée par un spectromètre de masse à déviation constante (60°). La source d'ions est constituée par un simple filament de tungstène, placé entre une électrode cylindrique accélératrice et une électrode réflectrice qui permet la focalisation du faisceau. Les ions sont produits par émission thermoionique; ce phénomène étant particulièrement intense dans le cas des silicates alcalins, l'analyse a été conduite de la façon suivante : une petite quantité de solution aqueuse contenant environ 0,4 mg NO_3Li par centimètre cube est additionnée d'un volume égal d'une solution de SiO_3Na_2 à 0,4 %. Une goutte de ce mélange est déposée sur le filament et séchée. La source d'ions est alors fixée sur le spectromètre, puis, quand le vide est atteint, la température du filament est élevée très lentement jusqu'à apparition des ions Na^+ qui apparaissent les premiers. Le courant de chauffage est alors très légèrement augmenté, et l'émission de Li^+ apparaît alors, croît rapi-

dement en fonction du temps, et, après une période d'évolution d'environ 1 h, le faisceau se stabilise; son intensité au collecteur est alors voisine de 10^{-10} A. Le balayage est assuré par une variation périodique du champ magnétique, et les spectres sont enregistrés. Pour plus de précision, l'intensité de ^{6}Li est amplifiée grâce à un changement automatique de sensibilité. Les valeurs ainsi obtenues pour le rapport ^{7}Li/^{6}Li sont portées sur la figure 1. En avant de la tache, ce rapport atteint la valeur de 5,0 alors qu'il est de 11,5 dans le lithium naturel.

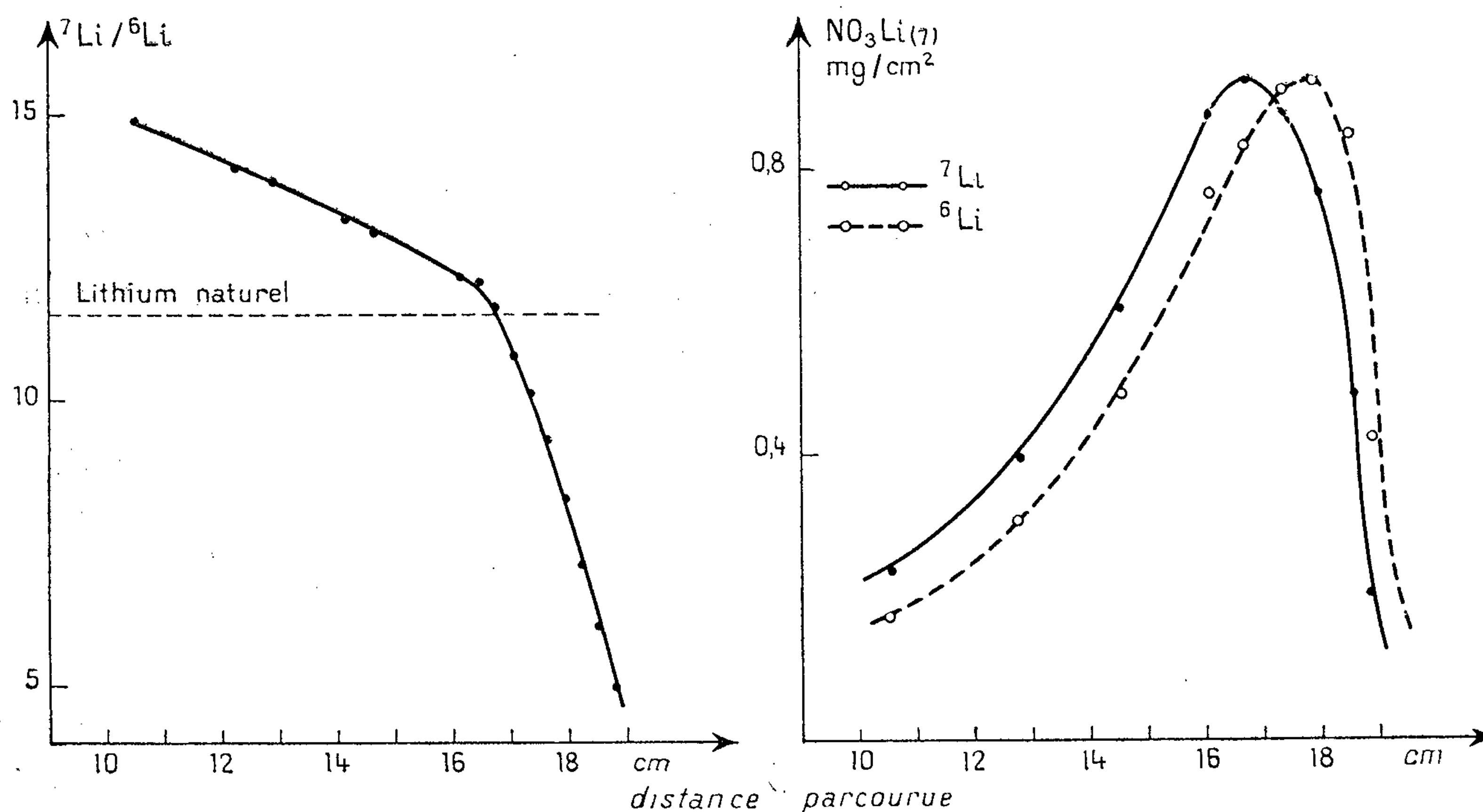


Fig. 1. Fig. 2.

Par ailleurs la quantité de lithium présente dans chaque échantillon a été déterminée, suivant la méthode décrite par E. B. Sandell (4), par précipitation du complexe ferriperiodique. Le précipité est séparé par centrifugation, redissous dans l'acide chlorhydrique, puis le fer est dosé par colorimétrie. La courbe de répartition ainsi obtenue est abrupte vers l'avant de la tache, mais présente une traînée vers l'arrière qui peut être attribuée à une combinaison du Li avec l'amiante. Cette traînée se répercute d'ailleurs sur la variation du rapport ^{7}Li/^{6}Li qui comporte une cassure nette : l'avant de la tache est fortement enrichi en ^{6}Li, alors que l'arrière se concentre très peu en ^{8}Li.

Les courbes de répartition de ^{7}Li et ^{6}Li sont représentées sur la figure 2 avec une échelle appropriée. Le décalage moyen des deux courbes est voisin de 6 mm. Il permet d'évaluer la différence relative de mobilité des deux isotopes : $\Delta V/V = 0,03$. Cette valeur, voisine de celle obtenue par A. Klemm (5) sur ClLi fondu, est bien inférieure à celle déduite de la loi en $1/\sqrt{M}$ soit 0,08. Une fois de plus, nous voyons la nécessité de faire intervenir une analyse plus poussée du mécanisme de migration; le calcul ébauché dans une Note anté-

rieure (²) a conduit à la valeur : $\Delta V/V$ (théorique) = 0,06. L'accord est insuffisant, mais qualitativement il apparaît que les résultats théoriques et expérimentaux varient dans le même sens.

(*) Séance du 27 février 1956.
(¹) M. CHEMLA et P. SÜE, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2397.
(²) M. CHEMLA et A. BONNIN, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1288.
(³) A. BONNIN, M. CHEMLA et P. SÜE, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 40.
(⁴) *Colorimetric determinations of traces of metals*, p. 414; Interscience Publishers, Inc. New York, 1950.
(⁵) *J. Chim. phys.*, **49**, 1952, p. C 18.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode générale de titration électrochimique à l'aide de deux microélectrodes isométalliques et polarisées. Applications analytiques*. Note (*) de MM. **JACQUES ÉMILE DUBOIS**, **MICHEL ASHWORTH** et **WALTER WALISCH**, présentée par M. Paul Pascal.

Remplaçant des méthodes très différentes d'analyse électrochimique (potentiométrie, conductimétrie, ampérométrie, etc.) la « méthode à électrodes polarisées » des auteurs réalise tous ces dosages avec un seul appareil de titration et les mêmes microélectrodes. Elle permet très simplement d'effectuer des titrations en milieux opaques, des microdosages, des titrations automatiques et des mesures de cinétique.

Après avoir montré le caractère très général d'une certaine variation brusque de potentiel aux électrodes au cours d'une titration effectuée dans un milieu parcouru par un courant d'électrolyse limité, nous avons démontré que cette variation coïncide pour les cas types de l'analyse chimique avec le point d'équivalence attendu pour un dosage. Ces essais non développés ici furent effectués sur des solutions de concentrations très variées (N à 10^{-4}N) et avec diverses méthodes de référence (potentiométrie, conductimétrie, etc.).

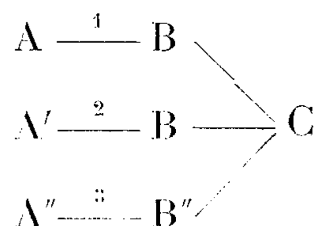
Ainsi que nous l'avions pressenti dès le début (1952) nous n'avons connu jusqu'ici aucun échec en essayant de reproduire avec la « méthode à électrodes polarisées » soit les dosages classiques de la potentiométrie soit ceux de l'ampérométrie. Durant la période où nos résultats ne purent être publiés, divers auteurs ont proposé des solutions particulières avec diverses électrodes métalliques mais il ne s'est agi que de dosages bien définis (¹), (²), (³). Tous ces dosages peuvent être également effectués directement avec notre appareil de titration électronique.

Les résultats donnés ici ne sont réunis que pour mieux montrer le caractère extrêmement général de la méthode dans le domaine analytique.

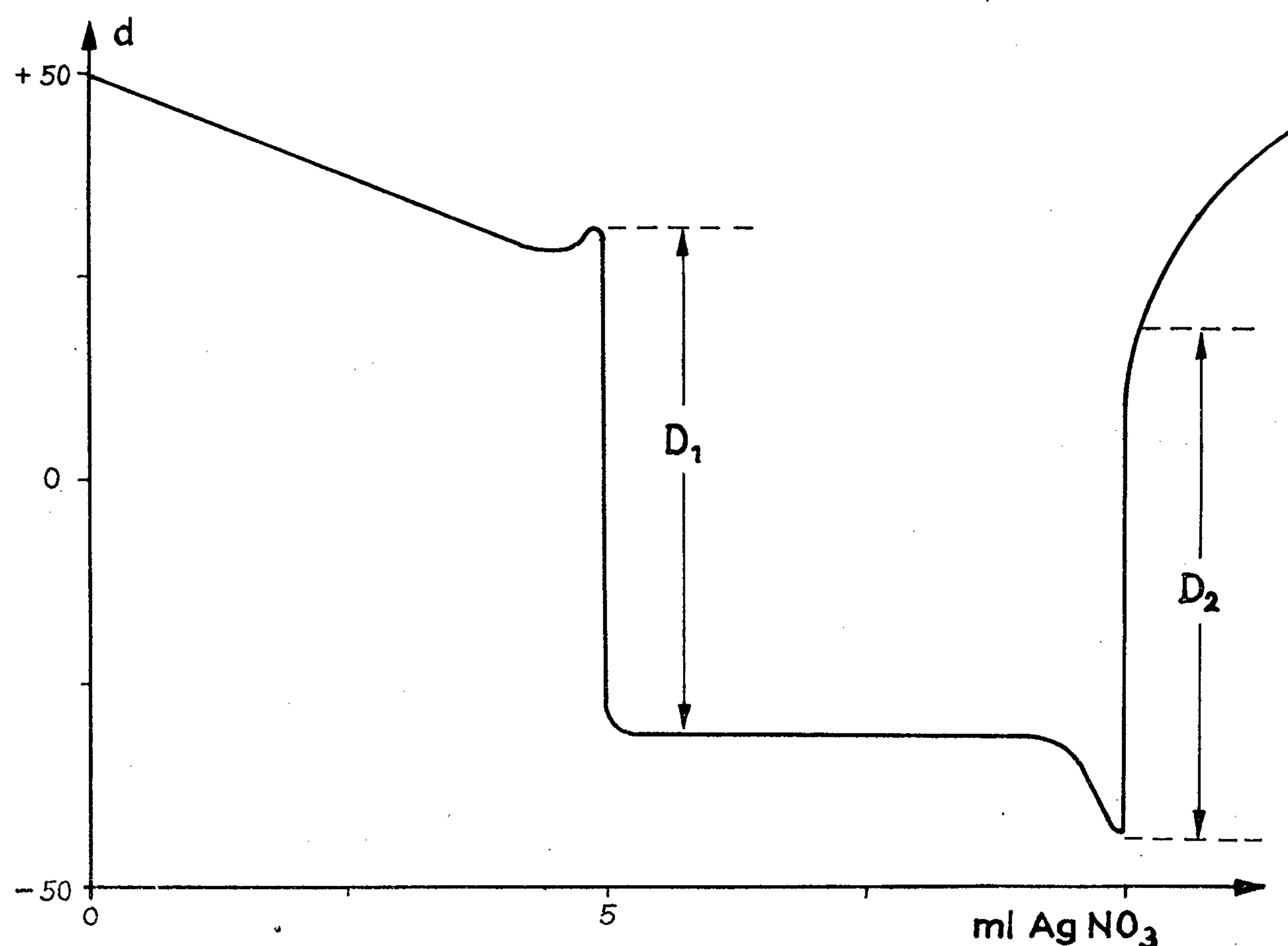
L'appareil de titration utilisé comportait cinq sensibilités S (1, 5, 10, 20, 40) auxquelles correspondaient sur l'échelle du cadran (—50, +50) les variations du potentiel aux électrodes : 5, 1, 0,5, 0,25 et 0,125 V. Dans les exemples, nous donnons la sensibilité S, la déflection totale D

au point d'équivalence en unités du cadran et ΔE en millivolts. *En pratique, la détermination de* D *est suffisante.*

DOMAINE MINÉRAL. — I. *Solutions de référence :*



Le schéma de titration ci-contre met en évidence l'extrême souplesse de la méthode ainsi que sa précision.



$A = CH_3COOH$;	0,05 N;	$f = 1$;	$B = NaOH$;	0,1 N;	$f = ?$
$A' = o\text{-}C_6H_4(CO_2K)(CO_2H)$;	0,05 N;	$f = 1$;	$B'' = AgNO_3$;	0,1 N;	$f = ?$
$A'' = NaCl$;	0,05 N;	$f = 1$;	$C = HCl$;	0,2 N;	$f = ?$

Résultats trouvés :

$f_B^1 = 0,987$; $f_B^2 = 0,987$; $f_{B''}^3 = 1,045$;

$f_C^1 = 1,091$; $f_C^2 = 1,091$; $f_C^3 = 1,092$.

II. *Titrations par « complexons ».* — Nous avons trouvé que le point d'électrotitration obtenu avec l'appareil de titration utilisé est bien mieux défini que celui de l'indicateur spécifique. Le « complexon III » de Schwarzenbach est utilisé avec notre méthode :

Dosage $MgCl_2$ 0,1 M + $CaCl_2$ 0,1 M :

$S = 40$; $D = 35$; $\Delta E = 44$ mV.

Dosage $CaCl_2$ 0,1 M :

$S = 40$; $D = 50$; $\Delta E = 62$ mV.

III. *Dosage de l'acétate de plomb par acide oxalique et bichromate de potassium.* — Pour ces exemples classiques de l'ampérométrie ([4]) pour lesquels on doit construire point par point les courbes $i = f(x_{m1})$, nous avons trouvé directement les valeurs ci-dessous :

Acétate de plomb : 0,16 M ; acide oxalique : 0,05 M ;

$S = 40$; $D = 70$; $\Delta E = 90$ mV.

Acétate de plomb : 0,16 M ; bichromate de potasse : 0,0167 M ;

$S = 20$; $D = 50$; $\Delta E = 125$ mV.

IV *a*. Mise en évidence de la formation d'un sel basique SO_4Ni, $x Ni(OH)_2$ par titration de SO_4Ni avec NaOH.

b. Dosage de ZnO dans $ZnCl_2$ ([5]) par HNO_3.

V. *Dosage d'un mélange d'halogénures alcalins.* — Ce type de titration peut être effectué soit en milieu aqueux, soit en milieu fortement organique et donne encore de bons résultats même avec 1 mg de corps à doser. La courbe de la figure 1 est obtenue pour la titration suivante : mélange KI N/40 + NaBr N/40, NO_3Ag N/10 :

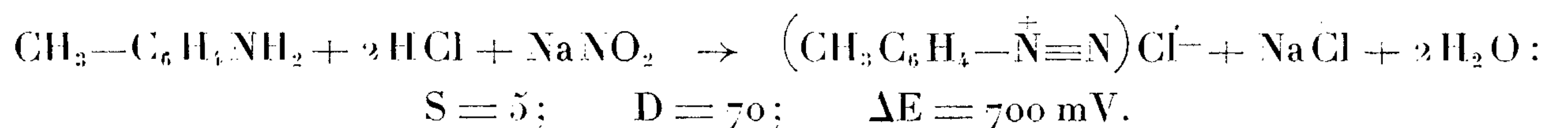
$S = 20$; $D_1 = -60$; $\Delta E_1 = -150$ mV ; $D_2 = +90$; $\Delta E_2 = +225$ mV.

DOMAINE ORGANIQUE. — I. *Dosage de l'eau selon Karl Fischer :* $\Delta E = 500$ mV ([6]).

II. *Dosage des liaisons éthyléniques par addition de* Br_2 — Nous avons obtenu d'excellents résultats avec les doubles liaisons simples. La méthode permet en outre de suivre la cinétique des équilibres cétoénoliques ([7]). ΔE est de l'ordre de 800 mV.

III. *Titration de la résorcine par substitution de* Br_2. — Cette réaction, comme d'ailleurs celle de la diazotation, est lente et l'on peut mesurer facilement la vitesse de réaction.

IV. *Titration des amines par diazotation.* — Exemple toluidine :



$$CH_3{-}C_6H_4NH_2 + 2HCl + NaNO_2 \rightarrow (CH_3C_6H_4{-}\overset{+}{N}{\equiv}N)Cl^- + NaCl + 2H_2O:$$

$S = 5$; $D = 70$; $\Delta E = 700$ mV.

V. *Titration de la phénylhydrazine* ([8]). — Milieu CH_3OH ; HCl : 0,2 N ;

$S = 40$; $D = 100$; $\Delta E = 125$ mV

VI. *Titration du groupe carbonyle par oximation* ([9]). — Exemple : Butanone :

$S = 10$; $D = 70$; $\Delta E = 350$ mV.

Microdosage : 1,44 mg dans 1 cm^3 à 1 %.

En résumé, la « méthode à électrodes polarisées » nous a permis d'effectuer avec le même appareil une très grande variété de titrations, même en milieu opaque, alors que dans la pratique aucune des méthodes classiques (potentiométrie, conductimétrie, ampérométrie, colorimétrie) ne présente ces mêmes caractères de simplicité et de généralité, ce qui a conduit jusqu'ici l'analyste à rechercher pour tous les cas difficiles la méthode physique la plus adaptable. Cette observation prend une importance particulière lorsqu'il s'agit de titrer des solutions très diluées.

Par ailleurs, cette méthode qui n'exige aucune mise au point préalable ni l'établissement des courbes de titration présente l'avantage d'être utilisable en microchimie et en cinétique chimique.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) L. Masten et R. C. Stone, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1076.

(2) L. E. West et L. D. Robinson, *J. Mar. Res.*, 4, 1941, p. 120.

(3) C. Bordoni, *Ann. Chim.* (Italie), 43, 1953, p. 160 et P. Deschamps, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 126.

(4) I. M. Kolthoff et H. A. Laitinen, *pH and Electro Titrations*, Chapter XI : *Amperometric Titrations*, p. 165; (John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1948).

(5) Communications privées : Professeur Besson et coll., Sarrebrück.

(6) Communication privée : J. E. Dubois et S. Beech, Sarrebrück.

(7) J. E. Dubois et W. Walisch, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 775.

(8) Travaux originaux en cours de publication.

(9) W. Closs, Diplôme ingénieur-chimiste, Sarrebrück, 1954.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'utilisation du transfert de potentiel dû à l'hydrogène pour la mesure du coefficient de diffusion de ce gaz dans les aciers.* Note (*) de MM. **Paul Bastien** et **Pierre Amiot**, présentée par M. Albert Portevin.

La mesure en fonction du temps du potentiel côté sortie d'une électrode plane de fer ou d'acier à travers laquelle diffuse de l'hydrogène, permet de déterminer le coefficient de diffusion du gaz et la perméabilité de la plaque en régime permanent. La méthode proposée évite d'attendre que le régime permanent soit largement atteint, régime qu'il est assez difficile de maintenir constant pendant un temps prolongé.

Le phénomène de transfert de la surtension due à l'hydrogène à travers une cathode de fer ou d'acier, a fait l'objet de plusieurs études (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), qui ont montré que la surtension dépendait de nombreux facteurs parmi lesquels on doit citer :

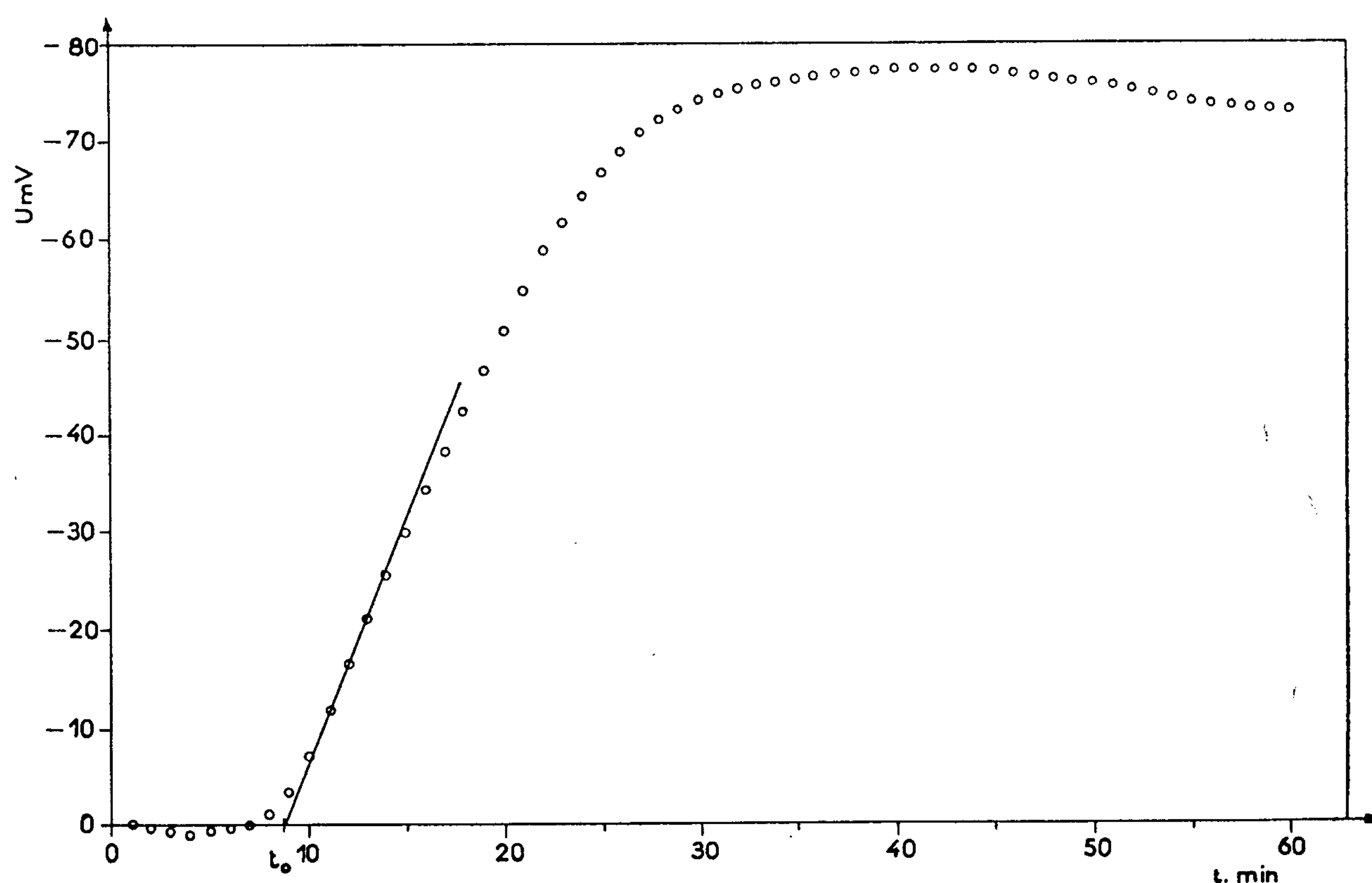
la nature et l'état physicochimique de l'échantillon étudié;

les conditions d'introduction de l'hydrogène dans le métal (nature et pH de l'électrolyte, présence de certaines substances agissant comme catalyseurs ou comme inhibiteurs, densité de courant);

les conditions de désorption de l'hydrogène (nature et pH du milieu).

Nous avons réalisé un ensemble d'expériences dans lesquelles une plaque d'acier extra-doux, d'épaisseur voisine de 0,5 mm, séparait une solution normale d'acide chlorhydrique et de l'eau distillée privée d'oxygène. Le potentiel de l'échantillon par rapport à une électrode du même métal placée dans l'eau distillée, était suivi à intervalles rapprochés à partir du début de l'attaque par l'acide, pris comme instant initial.

La figure reproduit une des courbes enregistrées. On y remarque la présence d'un palier, puis d'une montée rapide du potentiel se terminant par un maximum suivi d'une chute lente, montant qu'on passe par un état d'équilibre très lentement perturbé.



Courbe type de la variation du potentiel côté sortie de l'hydrogène.

Nous avons admis, en accord avec des travaux antérieurs ([7]), ([9]), que la surtension que nous mesurions était en relation avec la perméabilité de l'hydrogène à travers l'échantillon. Si nous faisons, de plus, l'hypothèse que la relation entre la surtension U et la perméabilité est, en première approximation, linéaire, la courbe de la figure peut alors se traiter comme une courbe de perméabilité P en régime transitoire. Mathématiquement, si l'on suppose que le coefficient de diffusion D est indépendant de la concentration C de l'hydrogène dans l'échantillon, que la concentration en hydrogène sur la face d'entrée est C_1 et qu'elle est nulle sur la face de sortie, l'intégration de la loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

donne, e étant l'épaisseur de l'échantillon

$$P = \frac{DC_1}{e} + \frac{2\,DC_1}{e}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp\left[-\frac{D\,n^2\,\pi^2}{e^2}\,t\right].$$

Les points géométriques intéressants de la courbe représentative de cette fonction sont la perméabilité P_∞ au bout d'un temps infini,

(A) $$P_\infty = \frac{DC_1}{e},$$

la tangente d'inflexion au point de coordonnées :

$$P_i = 0{,}256\,P_\infty; \qquad t_i = 0{,}093\,\frac{e^2}{D}$$

ayant une pente égale à

(B) $$p = \left(\frac{dP}{dt}\right)_i = 7{,}37\,\frac{D^2 C_1}{e^3}$$

et coupant l'axe des temps au point t_0

(C) $$t_0 = 0{,}058\,\frac{e^2}{D}.$$

En principe, les quantités les plus simples à mesurer graphiquement sont celles définies par les équations (A), (B), (C), ce qui permet de déterminer D et de contrôler la validité des hypothèses.

Sur la figure, on a

$t_0 = 530$ s,
$p' = 0{,}077$ mV/s [pente de la tangente d'inflexion de la courbe $U = f(t)$],
$U_\infty = 77$ mV.

De l'équation (C) on tire

$$D = 3{,}4 \,.\, 10^{-7}\,\text{cm}^2/\text{s}.$$

En posant conformément à notre hypothèse : $P = kU$, on tire de l'équation (A) :

$$C_1 = 1{,}25 \,.\, 10^7 k.$$

En remarquant que la pente p' de la courbe $U = f(t)$ est reliée à p par la relation $p = kp'$, on tire de (B) :

$$C_1 = 1{,}5 \,.\, 10^7 k.$$

On voit que l'accord est réalisé de façon satisfaisante et, par conséquent, que la courbe de la figure répond bien, en première approximation, à l'équation de la diffusion.

Les mesures directes de perméabilité ainsi que des quantités d'hydrogène introduites dans le métal donnent pour C_1 une valeur généralement voisine de l'unité. Donc k serait de l'ordre de 10^{-7} cm^3/s.mV.

Dans ces conditions, la perméabilité en régime permanent, rapportée à un échantillon d'épaisseur unité est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-7}$ cm³.cm/cm².s.

Ce résultat est conforme à ce que l'on a trouvé d'autre part à l'aide de mesures directes.

Nous remarquerons de plus, que le traitement mathématique des courbes de perméabilité que nous avons indiqué s'applique aisément aux essais de mesure directe et permet alors l'estimation des concentrations. Il présente l'avantage sur la méthode de H. Daynes [10] et R. Barrer [11] d'utiliser la courbe dérivée de celle utilisée par les auteurs précédents, ce qui fait apparaître clairement les différences entre les courbes expérimentales et théoriques. De plus, la valeur de t_0 s'obtient avant que la perméabilité ne vaille la moitié de la perméabilité en régime permanent, alors que le terme $L = e^2/6D$, abscisse à l'origine de l'asymptote de la courbe des volumes diffusés en fonction du temps, nécessite la conduite de l'expérience assez longtemps après qu'un régime permanent soit atteint. Or l'on sait qu'un tel régime est difficile à maintenir, d'où il peut résulter de grandes erreurs sur D.

(*) Séance du 5 mars 1955.

(1) C. G. SCHMIDT et TH. LÜCKE, *Z. Phys.*, 8, 1922, p. 152-159.
(2) M. BODENSTEIN, *Z. Elektrochemie*, 28, 1922, p. 517-526.
(3) A. H. W. ATEN et F. M. ZIEREN, *Rec. Trav. Chim.*, 49, 1930, p. 641-657.
(4) UHLIQ, CARR et SCHREIDER, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 79, 1941, p. 111.
(5) A. HICKLING et F. W. SALT, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 1942, p. 474-490.
(6) L. S. DARKEN et R. P. SMITH, *Corrosion*, 5, 1949, p. 1-16.
(7) H. FISCHER et H. HEILING, *Z. Elektrochemie*, 54, 1950, p. 184-190.
(8) L. D. MC. GRAW, C. A. SNAVELY, H. L. MOORE, P. T. WOODBERRY et C. L. FAUST, *N. A. C. A.* 1952, T. N. 2696.
(9) L. D. MCGRAW, W. A. DITMARS, C. A. SNAVELY et C. L. FAUST, *N. A. C. A.* 1954, T. N. 3164.
(10) *Proc. Roy. Soc.* 97 A, 1920, p. 286.
(11) *Diffusion in and through solids*, Cambridge University Press, 1951.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des ultrasons sur la dissolution anodique des métaux.* Note (*) de MM. **RENÉ AUDUBERT** et **JACQUES GUITTON**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'influence de la cavitation produite par un faisceau ultrasonore s'accompagne de réactions électrochimiques différentes aux nœuds et aux ventres.

Les calculs de Debye montrent que l'effet produit par une onde ultrasonore sur le potentiel thermodynamique d'une électrode en équilibre avec ses ions, doit être extrêmement faible, mais il n'en est plus de même sur certains processus d'électrolyse ainsi que le montrent des travaux

récents [1], la cinétique pouvant, en effet, être modifiée par l'influence des ultrasons.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier systématiquement l'influence de ces effets sur les courbes de surtension anodique de différents métaux susceptibles, par polarisation anodique, de passer en solution acide avec un rendement de 100 % : Cu, Fe et Cd.

Toutes les expériences ont été faites dans des conditions s'accompagnant d'un phénomène de cavitation. Les essais qui vont être décrits étaient négligeables en l'absence de ce dernier phénomène. La source utilisée était un projecteur ultrasonore d'une fréquence de 960 kc/s et d'une puissance de 3 W/cm².

Deux dispositions ont été utilisées. Dans la première, l'anode était placée perpendiculairement au faisceau incident; dans la deuxième, ce dernier était parallèle à la surface de la lame métallique. Pour éviter toute réflexion possible sur la cathode elle-même, celle-ci était isolée du compartiment anodique et reliée à lui par un siphon.

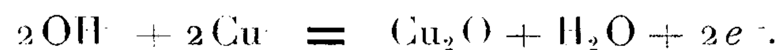
Dans les deux cas, on établissait la courbe de surtension en faisant varier le potentiel de l'anode, mesuré par rapport à une électrode de référence (calomel saturé), en fonction de la densité de courant à température constante. Toutes ces expériences portaient sur des temps correspondant à des effets thermiques nuls ou négligeables.

Lorsque l'on a opéré suivant la première disposition, l'aspect de la lame métallique étudiée reste sensiblement le même; on n'observe aucune altération superficielle : c'est ainsi que dans le cas du cuivre, en particulier, cette lame reste brillante.

Dans la deuxième disposition, on obtient des phénomènes d'interférence visibles grâce à des réactions différentes aux nœuds et aux ventres. On voit alors, comme le montre la figure 1, des marbrures régulières d'oxyde cuivreux rouge placées à des intervalles correspondant à la longueur d'onde de la source d'émission.

Un fait analogue et indépendant de tout phénomène d'électrolyse avait, d'ailleurs, été observé par O. Lindström [2] sur une lame de papier imprégnée d'iodure de potassium : les ultrasons, grâce à la cavitation, provoquent aux nœuds une décomposition de l'eau en radicaux OH et en atomes H [3], et l'iode apparaît en ces points.

Dans le phénomène électrolytique la formation des radicaux OH est favorisée par la réaction :



$$2\,OH^- + 2\,Cu = Cu_2O + H_2O + 2e^-.$$

A l'action chimique se superpose donc une oxydation électrochimique accrue au voisinage des nœuds.

Les courbes de surtension des métaux observés (Cu, Cd, Fe) présentent

un déplacement très net, correspondant à une diminution de la surtension anodique.

Ainsi que nous l'avons montré antérieurement ([1]), certains métaux comme Cd et Zn peuvent présenter suivant la valeur de la surtension des

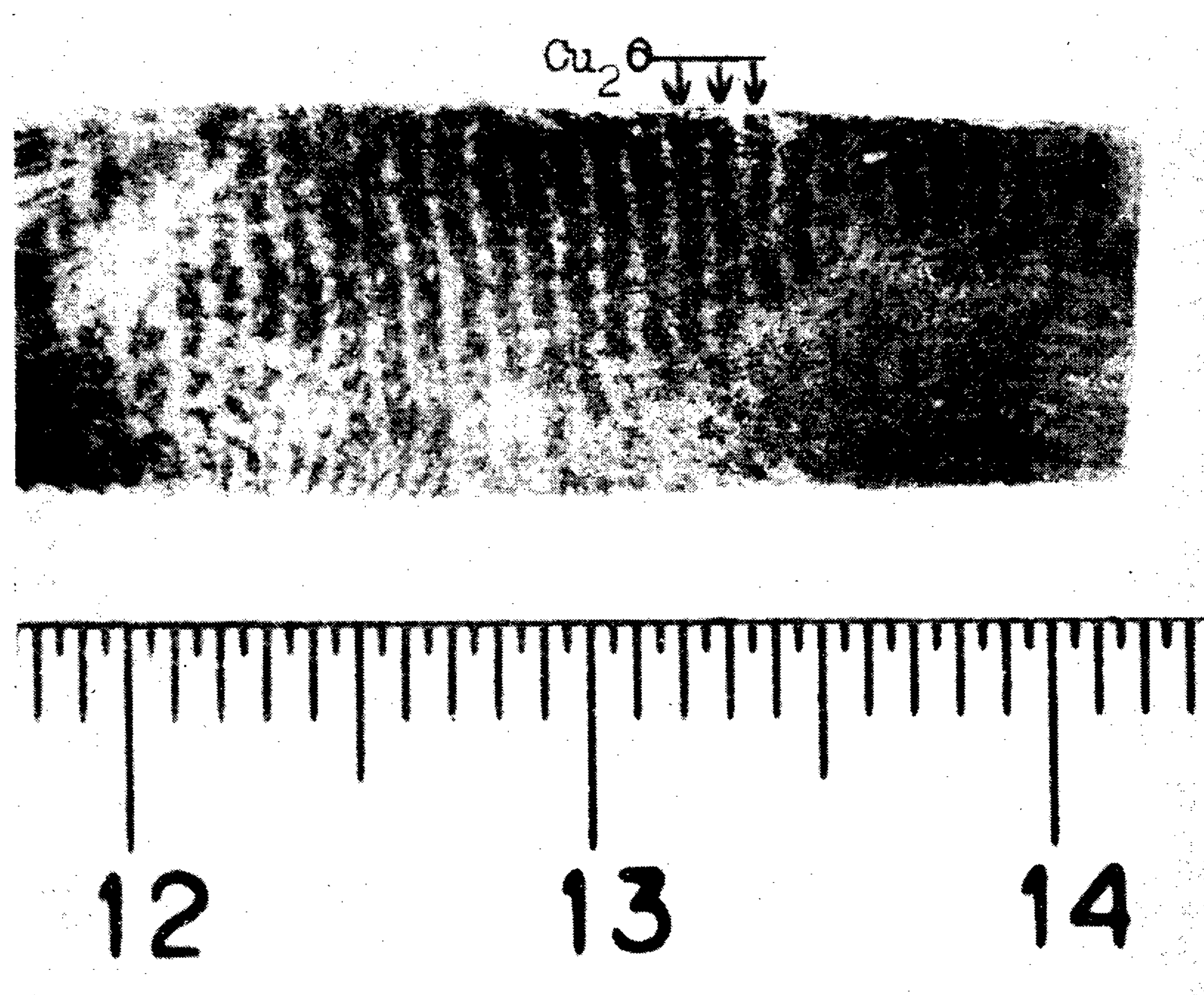


Fig. 1.

mécanismes d'attaque différents. Par exemple avec le cadmium, pour une surtension inférieure ou égale à 80 mV, l'attaque est directe (mécanisme électronique); au-dessus de cette valeur, le passage en solution est le résultat d'une réaction secondaire de l'anion.

Contrairement à ce que l'on pouvait imaginer *a priori*, on constate que, dans tous les domaines de surtension explorés, le mécanisme de l'attaque n'est pas modifié par l'action des ultrasons.

Le cas du fer est particulièrement intéressant. Ce métal présente, en effet, des phénomènes de passivité (*fig.* 2). La courbe I de cette figure représente la variation de la surtension pour une anode de fer dans de l'acide sulfurique N/100 : dans la partie OA de la courbe, le métal est actif; à partir de A la passivité apparaît et devient totale en B, point à partir duquel commence à apparaître l'oxygène.

La passivité qui apparaît, dans les conditions normales, à $E_h = 0{,}90$ V, est obtenue pour $E_h = 0{,}70$ V sous l'effet des ultrasons. La comparaison

des courbes I et II met donc nettement en évidence l'augmentation de la passivité, ce qui n'est pas surprenant étant donné les effets oxydants accompagnant les phénomènes de cavitation.

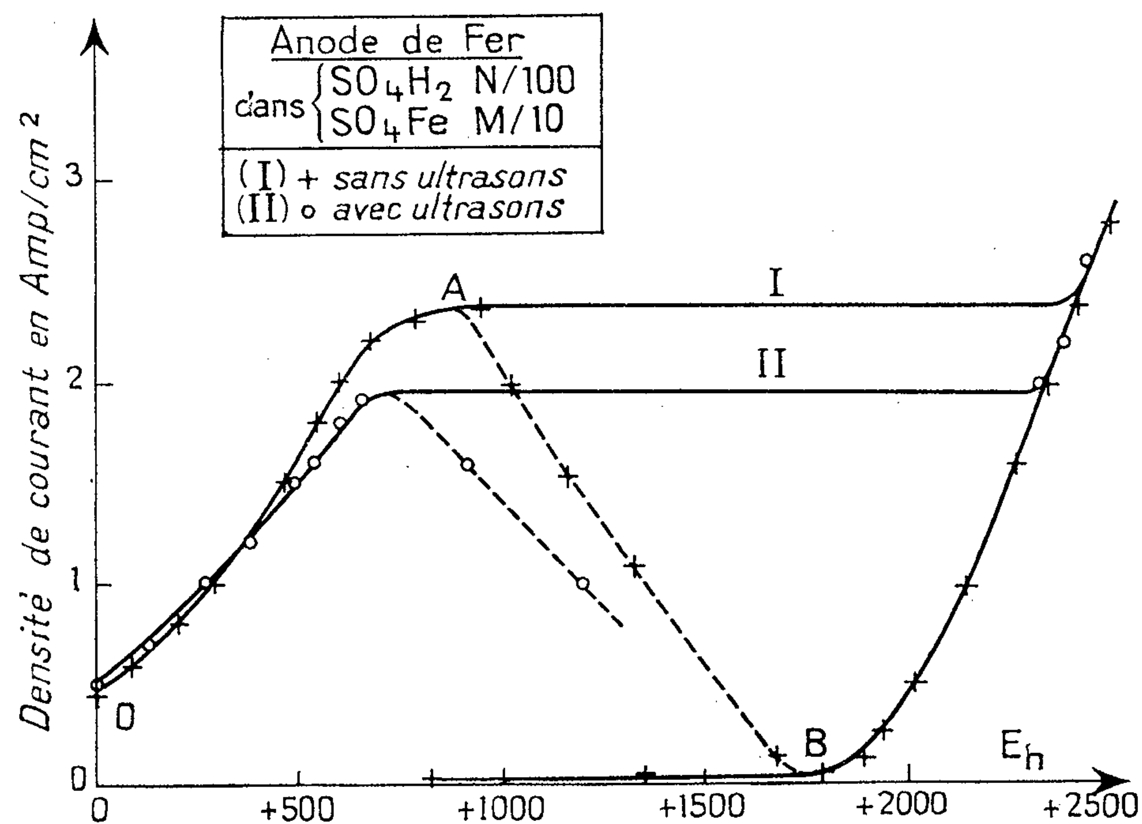


Fig. 2.

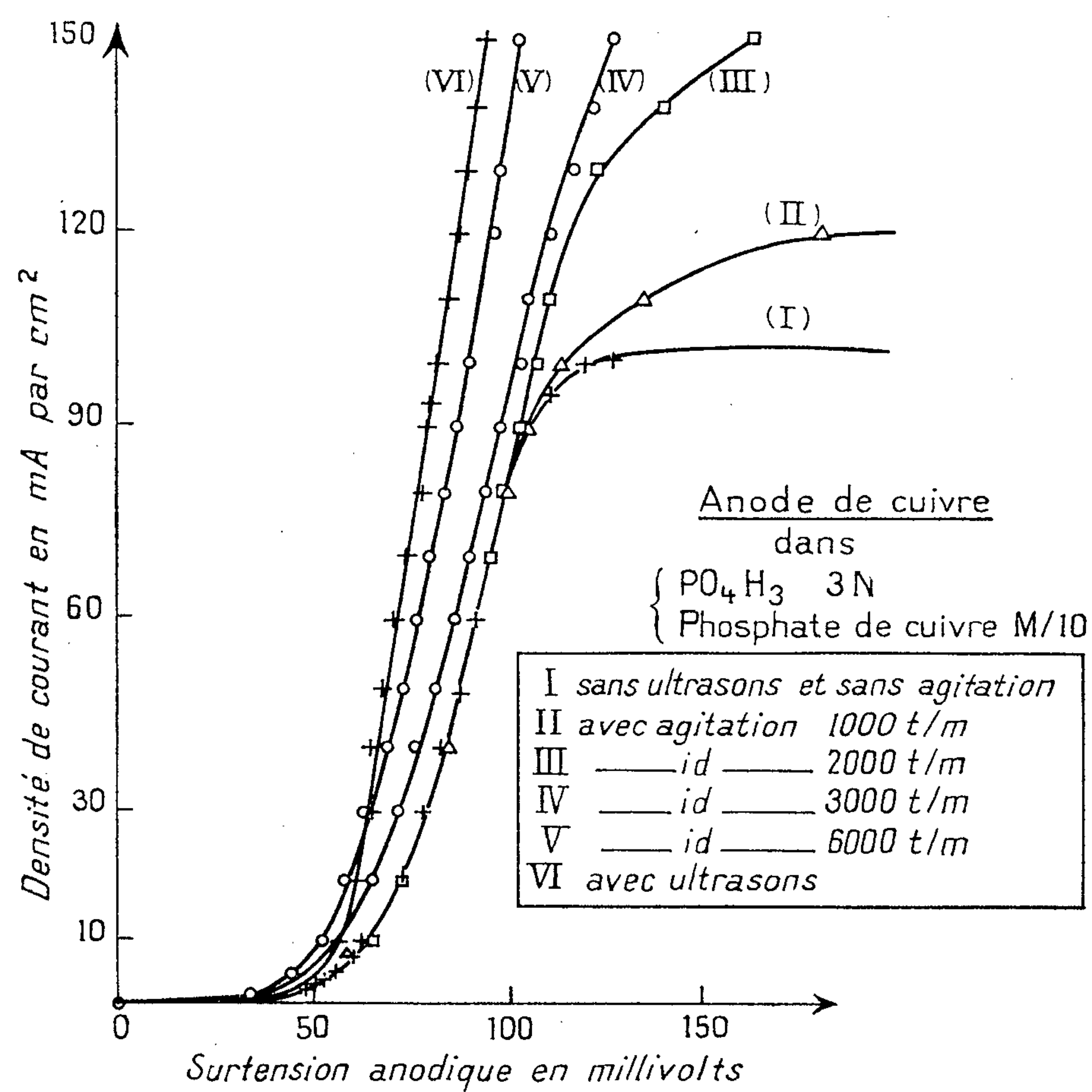


Fig. 3.

Enfin, ainsi que Walf, Chesin, Yeager et Hovorka l'ont indiqué ([1]), ces phénomènes seraient liés à des effets d'agitation. Nous avons par

comparaison, étudié sur le cuivre l'influence d'une agitation de 6 000 t/mn, et, ainsi que le montre la figure 3, on peut voir qu'une violente agitation produit les mêmes effets qu'une vibration ultrasonore.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) J. J. TRILLAT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1147; S. BARNATT, *New York Inst. Radio Eng.*, 1954, p. 86-95; F. A. LEVI, *Nuovo Cimento*, Suppl. Ital., 12, n° 1, 1954, p. 147; W. WOLFE, H. CHESIN, E. YEAGER et F. HOVORKA, *J. Electrochem. Soc.*, 101, (12), 1954, p. 590-596.

(2) *J. Chem. Phys.*, décembre 1951, p. 1613-1614.

(3) P. GUNTHER et G. SCHMID, *Naturwiss.*, 37, 1950, p. 16; R. O. PRUDHOMME et P. GRABAR, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 323; N. MILLER, *Trans. Far. Soc.*, 16, 1950, p. 546.

(4) R. AUDUBERT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1742; R. AUDUBERT et J. GUITTON, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 368.

ÉLECTROCHIMIE. — *Action des ultrasons sur la surtension cathodique du cuivre en solution de sulfate de cuivre.* Note (*) de M. **José Delville**, présentée par M. Eugène Darmois.

En faisant vibrer aux fréquences ultrasonores une cathode de cuivre en solution de sulfate de cuivre, on constate que la surtension de cette électrode est considérablement diminuée.

Dans des travaux antérieurs, un certain nombre d'auteurs ont montré l'influence des ultrasons sur certains phénomènes électrochimiques (1). Nous avons cherché à étendre ces recherches à l'étude des effets des ultrasons sur la forme même des courbes de surtension du cuivre en solution de sulfate de cuivre, à différentes températures.

Nous disposons la cathode dans la solution, perpendiculairement à la direction de propagation des ondes ultrasonores, dans une position définie par rapport au quartz du projecteur à ultrasons et coaxialement à celui-ci. Il est nécessaire de prendre de grandes précautions pour obtenir la reproductibilité du phénomène, reproductibilité qui est particulièrement difficile à réaliser étant donné le grand nombre de facteurs qui interviennent tant du point de vue électrochimique que du point de vue vibratoire.

Signalons en particulier la nécessité de travailler en présence d'azote, ainsi que celle d'agiter le bain d'une façon constante. Par ailleurs, la distance cathode-quartz a une importance considérable.

La figure 1 représente un schéma du dispositif expérimental qui consiste en un ballon placé dans un thermostat et permettant de travailler sous azote. Ce ballon comporte sept tubulures périphériques à rodages mâles servant à y introduire les électrodes, la sonde utilisée pour mesurer la surtension, le thermomètre, l'agitateur, l'azote, ainsi qu'à la sortie du gaz.

Il comporte de plus une tubulure centrale à rodage femelle à laquelle s'adapte un vase à col rodé mâle, fermé à sa partie inférieure par une feuille de chlorure de polyvinyle, et que l'on remplit d'eau distillée et bouillie afin d'en éliminer les gaz qui y sont dissous. C'est dans cette eau que l'on plonge le projecteur à ultrasons, le vase plongeant lui-même dans la solution étudiée, le contact acoustique entre quartz et électrode étant ainsi assuré.

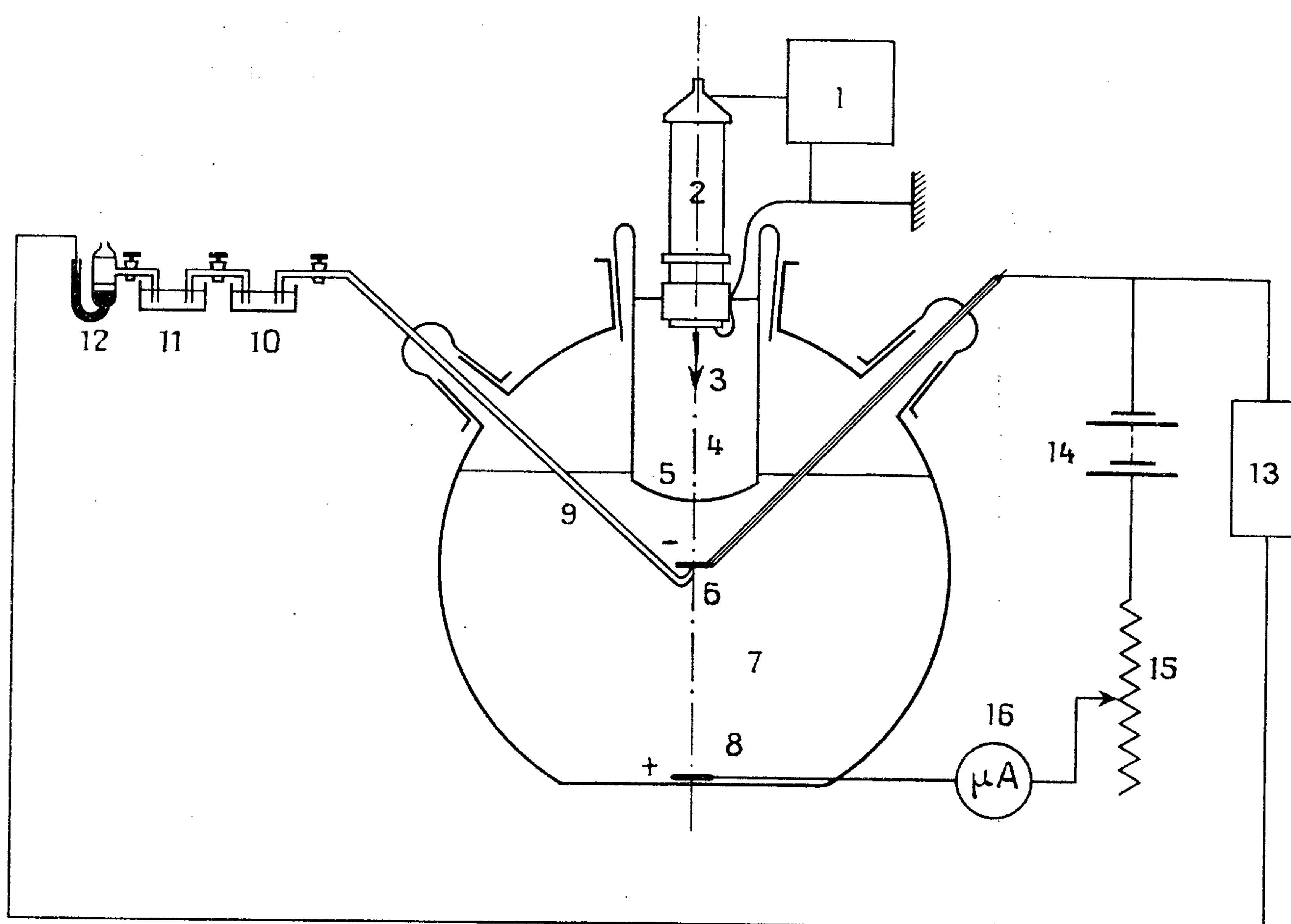


Fig. 1.

1. Générateur H. F.; 2. Projecteur à ultrasons. 3. Direction de propagation des ondes ultrasonores. 4. Eau distillée et bouillie. 5. Feuille de chlorure de polyvinyle. 6. Cathode. 7. Solution SO_4Cu. 8. Anode. 9. Sonde de mesure de la surtension. 10. Solution saturée de SO_4K_2. 11. Solution saturée de ClK. 12. Électrode au calomel. 13. Montage d'opposition. 14, 15, 16. Montage d'alimentation.

La mesure de la surtension est faite par la méthode habituelle d'opposition.

Les ultrasons sont produits par un générateur haute fréquence permettant de mettre en résonance le quartz du projecteur à la fréquence 960 kc.

On établit simultanément les courbes de surtension η en fonction du logarithme de la densité de courant d'électrolyse I, sans ultrasons et en présence d'ultrasons, dans des conditions déterminées de concentration et de température. On peut ainsi affirmer que les conditions opératoires sont identiques dans les deux cas. Nous procédons en effet de la façon suivante :

ayant choisi une valeur pour le courant d'électrolyse appliqué, nous faisons la mesure de la surtension sans ultrasons, à l'équilibre; puis nous faisons agir les ultrasons et attendons à nouveau l'équilibre pour faire la nouvelle mesure. Afin de s'assurer de la bonne reproductibilité du phénomène, nous faisons plusieurs mesures successives pour une même valeur de l'intensité : cette reproductibilité est satisfaisante.

Le potentiel d'équilibre est, comme on pouvait s'y attendre, indépendant de l'action des ultrasons.

La figure 2 montre l'allure que présentent les courbes de surtension que nous avons obtenues, la courbe A étant celle obtenue sans ultrasons, la courbe B celle avec ultrasons.

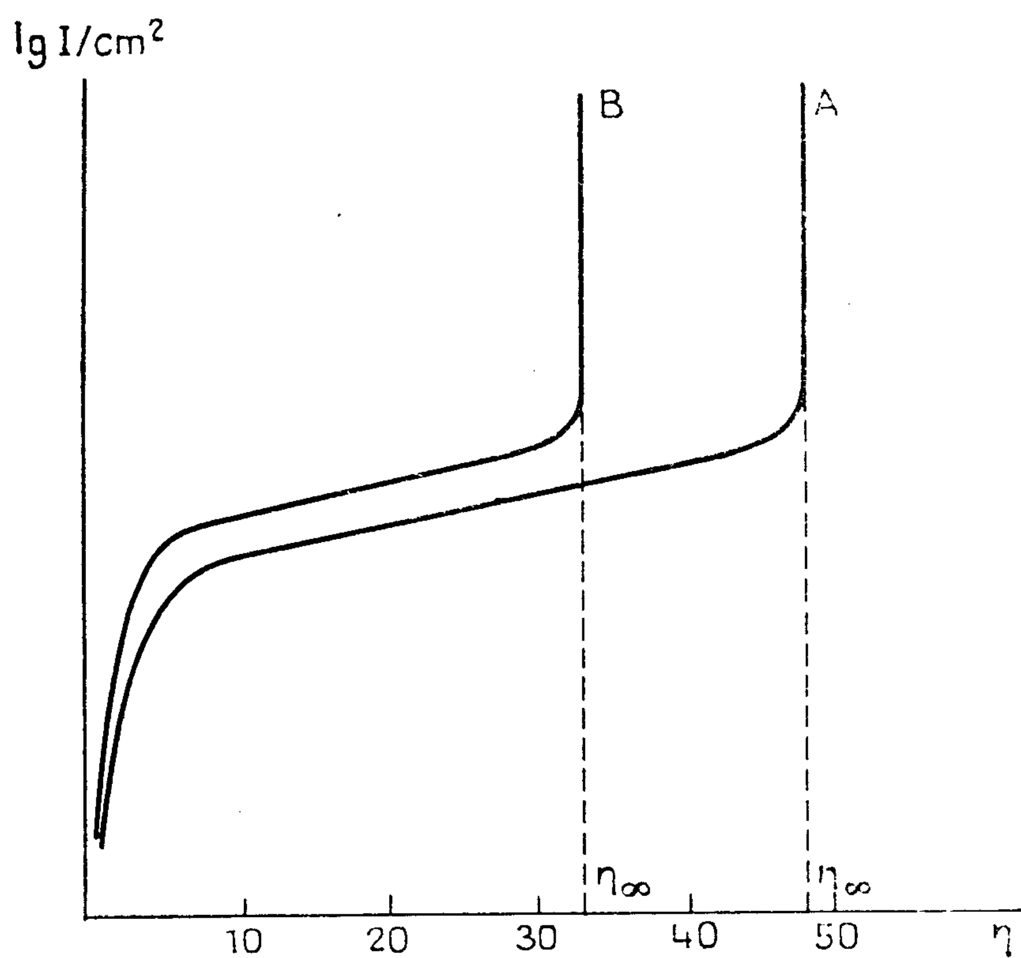


Fig. 2.
A. Courbe de surtension sans ultrasons.
B. Courbe de surtension avec ultrasons.

On sait en effet que la courbe de surtension du cuivre se redresse brutalement bien qu'à partir de ce point le rendement du dépôt reste égal à 100 %. Fait très remarquable, on constate que cette surtension limite η_∞ est, dans nos expériences, diminuée d'environ 30 % par l'action des ultrasons, ce qui donne à penser que l'effet provoqué par les ultrasons doit être localisé dans la zone immédiatement contiguë à l'électrode.

La théorie de R. Audubert permet de calculer, à partir de ces courbes de surtension, les coefficients de transfert α et β. Concernant α, on constate que ce coefficient ne varie ni en fonction de la température, ni en fonction de l'action des ultrasons.

Toutefois, en ce qui concerne β, la précision des mesures dans le domaine des faibles surtensions ne permet pas de donner des valeurs avec suffisamment de certitude.

(*) Séance du 5 mars 1956.

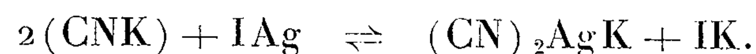
(1) A. ROLL, *Z. Metallkde*, **41**, 1950 et **42**, 1951; J.-J. TRILLAT, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1147; WOLFE, CHESSIN, YEAGER et HOVORKA, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, n° **12**, 1954, p. 590-596; BARNATT, *N. Y. Inst. Radio Eng.*, 1954, p. 85-95; LÉVI, *Nuovo Cimento*, Suppl. Ital., **12**, n° **1**, 1954, p. 147-148.

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode d'analyse des sels insolubles complexés par conductimétrie.* Note (*) de M. **CORIOLAN CALMAR**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'iodure d'argent dissous à l'état de complexe dans l'iodure de potassium peut être dosé conductimétriquement par un acide fort.

Cette méthode a pour objet le dosage par conductimétrie des sels insolubles tels que les halogénures d'argent.

L'iodure d'argent, par exemple, pratiquement insoluble dans l'eau peut cependant être mis en solution par addition de cyanure de potassium, on a alors la réaction suivante



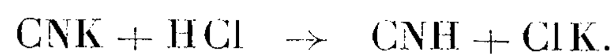
$$2(\mathrm{CNK}) + \mathrm{IAg} \rightleftharpoons (\mathrm{CN})_2\mathrm{AgK} + \mathrm{IK}.$$

Ce complexe n'existe en solution que grâce à un excès de cyanure de potassium.

Si dans une telle solution on ajoute goutte à goutte un acide fort, l'acide chlorhydrique par exemple, on peut suivre par la variation de la conductibilité les différentes transformations qui se produisent.

En portant en abscisse le nombre de centimètres cube d'acide ajouté et en ordonnée la conductibilité on obtient une courbe présentant une allure caractérisée par trois portions linéaires avec des pentes nettement différentes ainsi que le montre la figure 1.

La portion AB correspond à l'élimination du cyanure de potassium en excès par HCl conformément à la réaction



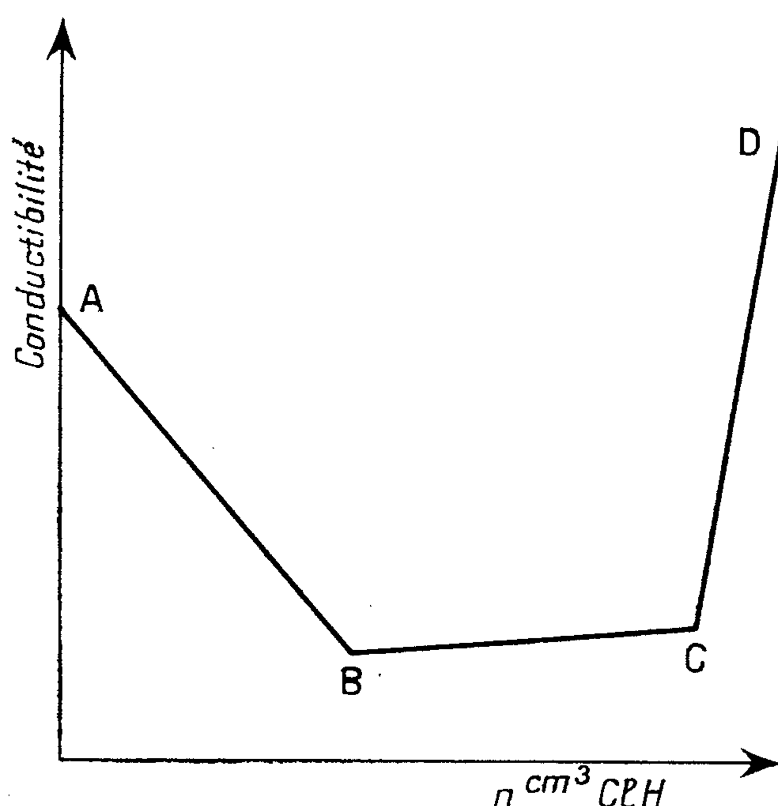
$$\mathrm{CNK} + \mathrm{HCl} \rightarrow \mathrm{CNH} + \mathrm{ClK}.$$

La portion BC représente la réaction de décomposition du complexe



$$\mathrm{IK} + (\mathrm{CN})_2\mathrm{AgK} + 2\,\mathrm{ClH} \rightarrow 2(\mathrm{CNH}) + \mathrm{IAg} + \mathrm{ClK}.$$

L'iodure de potassium précipite l'argent sous la forme d'iodure d'argent, tandis que l'acide cyanhydrique volatil se dégage et que le potassium reste en solution sous la forme de chlorure de potassium. D'ailleurs au point B la solution prend une coloration jaune vert caractéristique de l'iodure d'argent et la précipitation commence.



Le point C correspond à la fin de la précipitation du sel complexé; quant à la portion CD elle marque l'addition de l'acide fort en excès; le relèvement de la pente est d'autant plus grand que le réactif ajouté contient des ions très mobiles (H^+).

On voit ainsi que la détermination des points anguleux de ces différentes portions permet un dosage aisé de l'iodure d'argent.

Mais en dehors des précautions habituelles de dosage conductimétrique qu'on doit prendre pour avoir une détermination précise du point de rencontre des portions AB et BC, il est nécessaire que le rapport des concentrations cyanure de potassium en excès et cyanure double d'argent et de potassium soit au minimum de 3/4, sinon les deux pentes risquent d'être voisines ou même confondues.

Cette méthode peut être appliquée à tous les sels insolubles dans l'eau mais susceptibles de former un complexe cyanure soluble ou tout autre complexe également soluble tel que le thiosulfate.

(*) Séance du 5 mars 1956.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Cinétique de la précipitation dans un alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre.* Note (*) de M. **François Sebilleau**, présentée par M. Maurice Roy.

L'extension de la méthode du déplacement des raies de diffraction à l'étude de l'évolution des solutions solides non homogènes permet de distinguer nettement les phénomènes de préprécipitation de la précipitation proprement dite et met en évidence l'indépendance des processus successifs.

Au cours de la précipitation à partir d'une solution solide sursaturée, la matrice s'appauvrit en élément dissous. Les paramètres du réseau cristallin d'une solution solide étant fonction de la concentration, il en résulte un déplacement des raies de diffraction. Lors de l'évolution de l'alliage, la distance réticulaire d correspondant à un même système de plans prend toutes les valeurs intermédiaires entre d_0 et d_1 correspondant respectivement à la solution solide initiale et à la solution solide d'équilibre. En admettant la validité de la loi de Vegard, le taux de précipitation est $\tau = 100 \times (d - d_0)/(d_1 - d_0)$.

Dans de nombreux cas, la solution solide ne reste pas homogène durant la précipitation; les raies de diffraction sont élargies ou dédoublées. La méthode semble alors en défaut, puisqu'il existe dans la matrice une distribution continue des valeurs du paramètre cristallin. L'analyse de Fourier permet cependant de résoudre le problème. On montre en effet que la valeur de d correspondant à la concentration moyenne de la solution solide s'obtient en utilisant, non plus la position du maximum d'intensité, mais celle du centre de gravité de l'aire définie par le profil de la raie de diffraction.

La méthode habituellement utilisée pour déterminer la cinétique de la précipitation consiste à mesurer l'intensité diffractée par les précipités. L'étude du déplacement des raies de la solution solide la complète et permet de mesurer le taux de précipitation vrai, c'est-à-dire la proportion de l'élément dissous qui a quitté le réseau de la matrice.

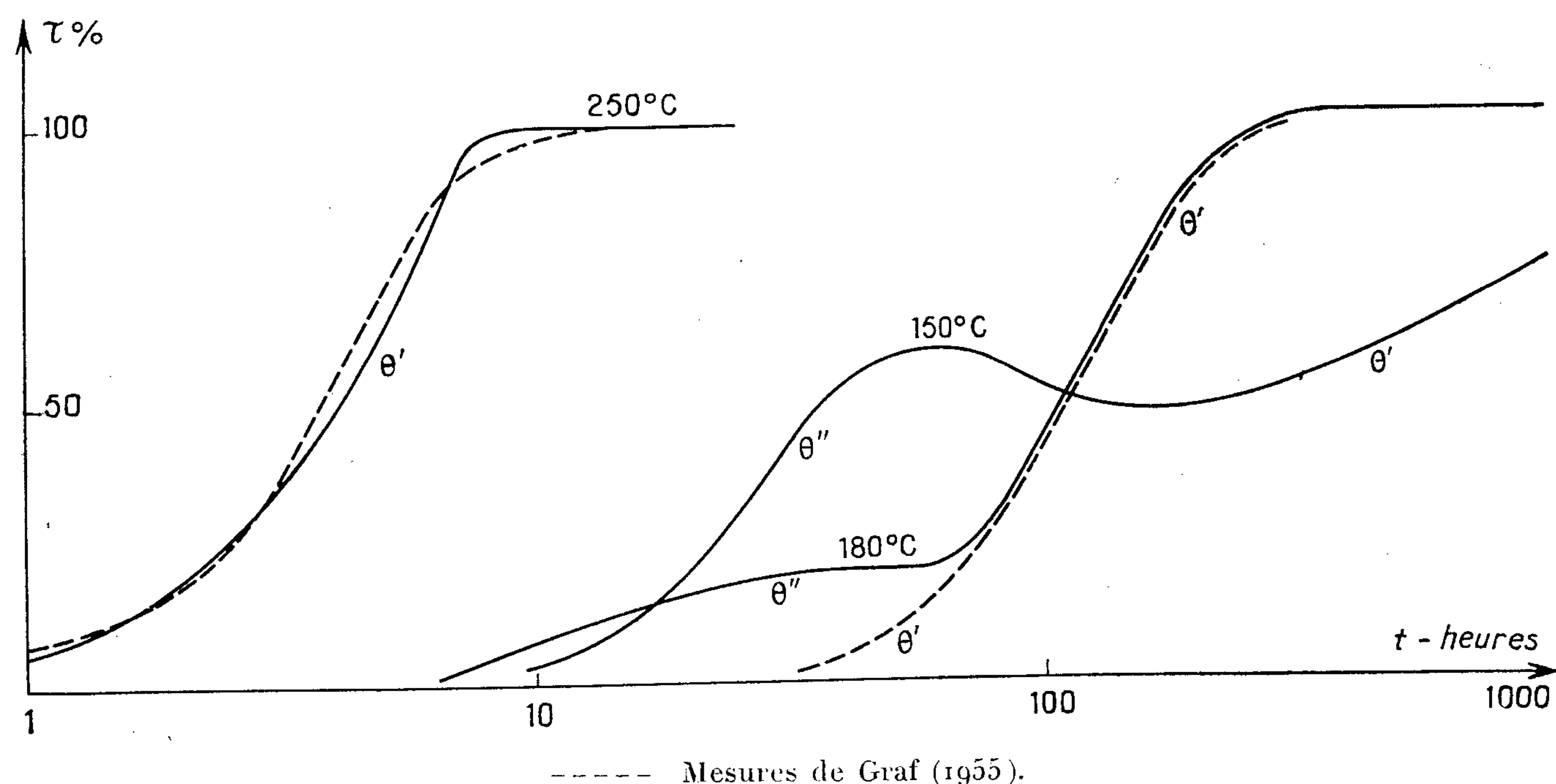
Une telle étude nécessite la connaissance précise du profil des raies de diffraction. On sait que la difficulté principale provient, en cette matière, de la présence du doublet $K\alpha_1 K\alpha_2$ dans le rayonnement utilisé. Nous l'avons éliminée en employant un dispositif de diffraction à double focalisation, géométrique et chromatique, décrit dans une précédente Note (1).

Les résultats sont rassemblés dans la figure, comparés aux mesures de Graf (2) obtenues par mesure de l'intensité diffractée par les précipités.

a. Vieillissement à 20° C. — Les raies de diffraction restent fines et ne subissent aucun déplacement appréciable au cours du temps. Les atomes de cuivre sont rassemblés dans la matrice en zones GP, cependant la cohérence optique du réseau initial n'est pas rompue.

b. Vieillissement à 150° C. — Pendant les dix premières heures, les raies de

diffraction ne changent pas. On sait que cette période est celle de la préprécipitation (zones GP). Entre 10 et 60 h, les raies de diffraction s'élargissent et se dédoublent. La matrice de l'alliage s'appauvrit par suite de la précipitation de



----- Mesures de Graf (1955).

la phase θ''. A partir de 60 h jusqu'à 180 h θ'' se dissout dans la matrice qui s'enrichit en cuivre. Enfin, après 180 h la phase θ' apparaît et la concentration moyenne de la solution solide décroît de nouveau. La quantité maximum de cuivre précipité sous forme de θ'' à cette température est d'environ 60 % du cuivre total contenu dans l'alliage.

c. Vieillissement à 180° C. — On observe encore la succession des trois stades : préprécipitation, θ'', θ'. Cependant la quantité maximum de phase θ'' formée est plus faible qu'à 150° C et correspond seulement à 20 % du cuivre de l'alliage. La dissolution de ce précipité ne provoque plus d'enrichissement de la matrice, mais uniquement une stabilisation temporaire de la concentration.

d. Vieillissement à 250° C. — La précipitation se produit uniquement sous forme de phase θ'. La cinétique obtenue a l'allure classique de la croissance d'un précipité par diffusion.

Ces résultats apportent une preuve supplémentaire de la différence entre les phénomènes de préprécipitation (zones GP) et la précipitation proprement dite. Ils montrent l'indépendance des divers stades de l'évolution et l'analogie qui existe entre les mécanismes de formation de θ' et θ''. Le précipité θ'' est donc bien, au même titre que θ', une véritable phase et ne résulte pas d'une simple transformation des zones GP.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) A. Guinier et F. Sebilleau, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 888.

(2) R. Graf, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1955.

CHIMIE THÉORIQUE. — *L'étude de l'acétylène par la méthode des atomes dans les molécules*. Note de M[me] **Josiane Serre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour poursuivre nos recherches sur les composés acétyléniques, nous avons étudié la molécule d'acétylène à l'aide de la méthode des atomes dans les molécules. Dans ce calcul, la matrice d'énergie se sépare en une partie atomique et en une partie d'interaction; les fonctions atomiques approchées ne servent plus qu'à déterminer l'énergie d'interaction. On doit alors résoudre l'équation $|H - EI| = 0$ où I est la matrice unité, E l'énergie et où

$$H = \tilde{H} + \frac{1}{2}[T^{-1}(W - \tilde{W})T + [T^{-1}(W - \tilde{W})T]^{+}].$$

Pour calculer H, les représentations en fonctions ψ de la méthode des paires et en fonctions θ de la méthode des orbitales moléculaires sont utilisées. La matrice T permet de passer de la représentation ψ à la représentation θ. $\tilde{H}$ qui est la matrice d'énergie habituelle dans la représentation θ est telle que

$$\tilde{H}_{AB} = \int \theta_A^{\star} \mathcal{H} \theta_B \, d\tau;$$

$\tilde{W}$ est la forme asymptotique de la matrice d'énergie dans la représentation ψ lorsque la distance interatomique ρ tend vers l'infini :

$$\tilde{W}_{AB} = \int \psi_A^{\star} \mathcal{H} \psi_B \, d\tau, \qquad \text{pour} \quad \rho = \infty.$$

W est déterminée empiriquement; c'est la somme des énergies des atomes isolés, séparés dans les états de valence correspondant à la fonction ψ étudiée.

Les fonctions d'onde θ utilisées sont les mêmes que dans ([1]); les fonctions ψ de la méthode des paires ont été déterminées par la théorie des groupes, compte tenu du fait que, pour $\rho = \infty$, $\tilde{W}$ et $\tilde{M}$, la métrique des ψ, doivent être diagonales et $\tilde{H}$ tendre vers $\tilde{W}$. Dans l'hamiltonien $\mathcal{H}$, l'opérateur d'échange a été introduit mais nous avons négligé, tout comme W. Moffitt dans ([2]), les termes d'échange mettant en jeu des orbitales atomiques émanant de deux atomes distincts. A distance infinie, l'intégrale $I_{pp} = \int \chi_p^{\star}(\nu) \mathcal{H} \chi_p(\nu) \, d\tau_\nu$ prend, avec ces conventions, la valeur : $I_{aa} = W_{2p} - (a_+ a_+, a_- a_-) + \frac{1}{2}(a_+ a_-, a_- a_+)$.

Les matrices T ont été évaluées à l'aide du procédé indiqué par W. Moffitt ([3]). Dans le tableau I sont donnés les états de valence et les expressions de l'énergie limite $\tilde{W}$, à $4W_{2p}$ près, suivant la distribution électronique et la fonction d'onde. Les énergies de chacun des états de valence ont été calculées

suivant la méthode de R. S. Mulliken ([4]), l'énergie de l'ion C^{++}, V_2, $s\sigma$ étant prise comme zéro d'énergie. Les expressions littérales de W et $\widetilde{W}$ sont évidemment identiques. Les énergies W sont calculées à l'aide des valeurs des intégrales (a_+a_+, a_-a_-) et (a_+a_-, a_-a_+) trouvées dans ([5]) par voie empirique.

TABLEAU I.

Symétries par énergie croissante singulets.	États de valence.				(a_+a_+, a_-a_-).	(a_+a_-, a_-a_+).
Σ_g^+	C,	$^3V_2$, $s\sigma\pi\pi'$	C,	$^3V_2$, $s\sigma\pi\pi'$	-2	0
Σ_u^-	C,	V_2, $s\sigma\pi^2$	C,	V_2, $s\sigma\pi^2$	-2	$+2$
Δ_u	C,	V_2, $s\sigma\pi^2$	C,	$^1V_2$, $s\sigma\pi\overline{\pi}'$	-2	$+3$
Σ_g^+	C,	$^1V_2$, $s\sigma\pi\overline{\pi}'$	C,	$^1V_2$, $s\sigma\pi\overline{\pi}'$	-2	$+4$
Γ_g	C,	V_2, $s\sigma\pi^2$	C,	V_2, $s\sigma\pi^2$	-2	$+2$
Δ_g	C,	V_2, $s\sigma\pi^2$	C,	$^1V_2$, $s\sigma\pi\overline{\pi}'$	-2	$+3$
Σ_u^+	C^-,	V_3, $s\sigma\pi^2\pi$	C^+,	V_3, $s\sigma\pi$	-1	$+1$
Σ_g^+	C,	V_2, $s\sigma\pi^2$	C,	V_2, $s\sigma\pi^2$	-2	$+2$
Δ_g	C^+,	V_3, $s\sigma\pi$	C^-,	V_3, $s\sigma\pi^2\pi$	-1	$+1$
Σ_g^-	C^-,	V_3, $s\sigma\pi^2\pi$	C^+,	V_3, $s\sigma\pi$	-1	$+1$
Σ_u^-	C^+,	V_3, $s\sigma\pi$	C^-,	V_3, $s\sigma\pi^2\pi$	-1	$+1$
Δ_u	C^+,	V_3, $s\sigma\pi$	C^-,	V_3, $s\sigma\pi^2\pi$	-1	$+1$
Σ_g^+	C^-,	V_3, $s\sigma\pi^2\pi$	C^+,	V_3, $s\sigma\pi$	-1	$+1$
Σ_u^+	C^{--},	V_2, $s\sigma\pi^2\pi^2$	C^{++},	V_2, $s\sigma$	$+2$	0
Σ_g^+	C^{--},	V_2, $s\sigma\pi^2\pi^2$	C^{++},	V_2, $s\sigma$	$+2$	0

Les valeurs des énergies des différentes configurations de l'acétylène sont rassemblées dans le tableau II : dans la colonne A sont les valeurs que l'on trouve par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées où il a été tenu compte de l'interaction des configurations; dans la colonne B sont les résultats de la méthode des atomes dans les molécules.

TABLEAU II.

Symétries singulets.	Énergies en eV. I. C. (A).	Énergies en eV. Moffitt (B).
Σ_g^+		0
Σ_u^-	7,78	8,47
Δ_u	8,60	9,19
Σ_g^+	12,37	15,43
Γ_g	14,02	16,93
Σ_u^+	15,81	9,48
Δ_g	16,42	16,98
Σ_g^+	17,34	18,34
Δ_g	19,28	18,81
Σ_g^-	19,40	17,10
Σ_u^-	25,88	25,80
Δ_u	26,28	26,84
Σ_g^+	27,79	19,77
Σ_u^+	41,82	26,86
Σ_g^+	43,31	34,72

Symétries triplets.	Énergies en eV. I. C. (A).	Énergies en eV. Moffitt (B).
Σ_u^+	5,08	6,93
Δ_u	6,46	7,72
Σ_u^-	7,78	8,47
Δ_g	12,05	15,49
Σ_g^-	14,02	16,93
Σ_g^+	18,77	16,47
Δ_g	19,08	16,78
Σ_g^-	19,40	17,10
Σ_u^+	24,42	24,22
Δ_u	25,11	25,00
Σ_u^-	25,88	25,80
Quintet.		
Σ_g^+	10,08	14,04

Résultat devenu classique maintenant, la correction de la méthode des atomes dans les molécules annule à peu près l'effet de l'interaction des configurations dans toutes les symétries. Toutes les séparations singulet-triplet ont des valeurs très raisonnables, beaucoup plus faibles que dans tous les calculs précédents, y compris celles de la symétrie Σ_u^+ que la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées exagérait énormément ($T \rightarrow S = 10,73$ eV par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées; 2,55 eV dans ce calcul).

L'étude détaillée du spectre de l'acétylène faite par King et Ingold, d'une part ([6]), et A. D. Walsh, d'autre part ([7]), montre que la structure géométrique de l'état excité est différente suivant les symétries intéressées : à la transition permise ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+ (N \rightarrow V_{exp} = 7,19$ eV correspond un état linéaire, à la transition interdite ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^- (N \rightarrow V_{exp} = 5,23$ eV) un état « bent ». Nos résultats améliorent beaucoup la valeur de la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ que la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées exagérait énormément (${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+ = 15,81$ eV par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées; 9,48 eV dans ce calcul). Mais la correction de Moffitt n'a pas amélioré la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ qui reste supérieure à sa valeur expérimentale (${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^- = 8,47$ eV dans ce calcul). Cette impossibilité où se trouvent les différentes théories de rendre compte de la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ de l'acétylène est peut-être due au fait qu'aucun des calculs entrepris jusqu'alors n'a tenu compte de la variation de la géométrie de la molécule avec la symétrie de l'état excité; mais, dans le cas de la méthode appliquée dans ce travail, il est possible également qu'il y ait une lacune dans l'utilisation de la méthode des paires qui serait comblée par l'emploi de fonctions atomiques de Z variant avec l'état ionique du carbone ([8]), ([9]).

([1]) J. SERRE et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 447.
([2]) *Proc. Roy. Soc.*, A, **210**, 1951, p. 224.
([3]) *Proc. Roy. Soc.*, A, **210**, 1951, p. 245.
([4]) *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 782.
([5]) J. SERRE, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 331.
([6]) G. W. KING et C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2740.
([7]) *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2288.
([8]) A. C. HURLEY, *Proc. Phys., Soc.*, A, 68, 1955, p. 149.
([9]) K. OHNO et T. ITOH, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1468.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le partage du chlorure de cobalt entre l'eau et le tributylphosphate.* Note (*) de MM. **MARCEL CHATELET** et **CLAUDE NICAUD**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'extraction des solutions aqueuses de chlorure de cobalt par le tributylphosphate permet de conclure à l'existence d'une forme dimère en phase organique.

Au cours d'études de l'extraction de divers composés minéraux par des

solvants organiques, nous avons été amenés à étudier le coefficient de partage du chlorure de cobalt entre l'eau et le tributylphosphate.

En général, dans le cas des chlorures, pour obtenir un passage important de la phase aqueuse à la phase organique, il est nécessaire d'opérer en présence de fortes concentrations d'acide chlorhydrique ou de chlorures alcalins ou alcalino-terreux, ceux-ci semblant former avec le sel en expérience des complexes plus facilement extractibles ou intervenant par augmentation de l'activité individuelle de l'ion chlore.

Dans le cas du chlorure de cobalt, il est bien connu que la constitution de ce sel varie avec la température, la solution virant du rose au bleu quand la température s'élève, ceci d'autant plus facilement que la solution est plus concentrée et que par ailleurs elle est plus chargée en un autre chlorure, par exemple celui de calcium.

Au point de vue évolution de la constitution de $CoCl_2$, on peut donc remplacer l'action de la concentration en $CaCl_2$ par celle de la chaleur ou vice versa.

D'après certains auteurs (1), l'apparition de la couleur bleue, serait due à la formation du complexe $(CoCl_3)(CoCl)$.

Comme par ailleurs le chlorure de cobalt donne dans la plupart des solvants organiques des solutions bleues, on peut penser que c'est la forme complexe qui est soluble dans les solvants organiques et, par conséquent extractible par eux. Dans ce cas, par un choix convenable de la concentration et de la température, on doit pouvoir éviter l'addition de chlorures étrangers.

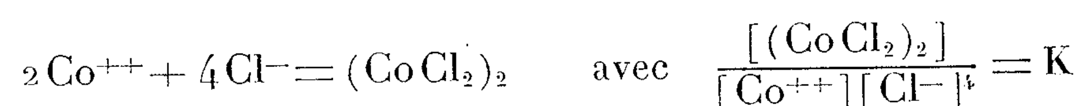
Des expériences de partage ont été faites respectivement à 25, 35, 40, 50° C. Elles ont donné les résultats suivants :

	Concentration	
T° C.	phase aq. (g $CoCl_2$/l).	phase solv. (g $CoCl_2$/l).
25	419	13,87
—	394,5	9,53
—	380	8,09
—	372	6,87
—	370,7	6,84
—	366,7	6,35
—	352,2	5,02
—	348	4,50
—	330	3,12
—	320	2,74
—	296	1,75
—	275	1,25
—	257	0,96
35	508,6	55,4
—	500,8	48,6
—	484,7	40,3

	Concentration	
T° C.	phase aq. (g $CoCl_2$/l).	phase solv. (g $CoCl_2$/l).
35	376,1	36,6
—	462,1	30,5
—	453,4	27,6
—	441,2	22,6
—	432,9	20,4
—	426,8	16,84
—	416,7	14,9
—	398,3	11,3
—	390,6	9,9
40	529	66,0
—	490	44,3
50	558	100,8
—	539	76,9
—	533,3	75
—	527	66,2

Si l'on cherche à représenter le phénomène dans une représentation plane, en portant par exemple : en abscisses les concentrations de la phase aqueuse et en ordonnées celles de la phase organique, on constate que l'on obtient une courbe unique montrant qu'entre 25 et 50° la température n'a aucune influence, aux erreurs de dosage près.

Par ailleurs, supposons l'existence d'un composé dimère, non ionisé, de $CoCl_2$ selon l'équation d'équilibre en phase aqueuse



$$2\,Co^{++} + 4\,Cl^{-} = (CoCl_2)_2 \qquad \text{avec} \qquad \frac{[(CoCl_2)_2]}{[Co^{++}][Cl^{-}]^4} = K$$

et d'autre part, admettons que seul le dimère se partage entre l'eau et le solvant, selon la relation

$$\frac{[(CoCl_2)_2]_S}{[(CoCl_2)_2]_E} = D.$$

Nous avons en désignant par $(A)_S$ et $(A)_E$ les concentrations de celui-ci dans les deux phases

$$(A)_E = (A)_S \cdot \frac{1}{D}.$$

Les concentrations totales de chaque phase en cobalt sont

phase organique : $2\,(A)_S$

phase aqueuse : $\dfrac{2\,(A)_S}{D} + \left(\dfrac{(A)_S}{16\,KD}\right)^{\frac{1}{6}}$

et le coefficient de partage apparent est

$$K_a = \frac{2\,(A)_S}{\dfrac{2\,(A)_S}{D} + \left(\dfrac{(A)_S}{16\,KD}\right)^{\frac{1}{6}}}.$$

Si nous admettons que la concentration du dimère est faible en solution aqueuse nous pouvons au dénominateur, négliger le premier terme (D très grand) et nous aurons

$$K_a = \frac{2\,(A)_S}{[(A)_S]^{\frac{1}{6}}}(16\,KD)^{\frac{1}{6}} = b\,(A)_S^{\frac{5}{6}}$$

ou

$$\log K_a = \log b + \frac{5}{6}\log(A)_S = \log b + 0{,}833\,\log(A)_S.$$

Si l'on construit, d'après les valeurs trouvées expérimentalement, la courbe $\log K_a = f[\log(A)_S]$, on trouve effectivement une droite dont le coefficient angulaire expérimental est de 0,85 au lieu de 0,833 théorique, ce qui justifie l'hypothèse de l'existence d'un dimère présentant un coefficient de

partage réel entre l'eau et le tributylphosphate et qui est très en faveur de ce dernier.

(*) Séance du 5 mars 1956.
(1) Y. WORMSER, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 395.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouvel hydrate de l'acide nitrique*. Note (*) de Mme **JACQUELINE POTIER** et M. **ANTOINE POTIER**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude par analyse thermique (méthode des courbes d'échauffement) du binaire $NO_3H—H_2O$ révèle l'existence d'un hydrate nouveau à fusion non congruente : $4 NO_3H, H_2O$.

Les études anciennes des équilibres liquide-solide dans le système acide nitrique-eau, dues à Pickering (1) puis à Kuster et Kremann (2) ont essentiellement révélé l'existence d'un mono et d'un trihydrate. Ces auteurs opéraient par analyse thermique au refroidissement.

Plus récemment, Biltz, Hulsmann et Eickholz (3) ont redéterminé quelques points de ce diagramme par réchauffement à partir de mélanges cristallisés à la température d'un bain neige carbonique-toluène. Ils n'ont fait que confirmer les grandes lignes des recherches précédentes.

Au cours de ces dernières années Ingold et ses collaborateurs (4) pour rendre compte en particulier des abaissements cryoscopiques autour de l'acide nitrique absolu, ont proposé l'existence d'un demi-hydrate $2 NO_3H, H_2O$. Cette hypothèse a été reprise par Chedin (5) et par nous (6) pour expliquer au moins qualitativement certains résultats expérimentaux.

La présente Note rend compte d'une étude effectuée dans le but d'éclairer le problème des solutions concentrées et, peut-être de trouver trace de ce demi-hydrate. Elle se limite aux mélanges binaires contenant moins de 50 % d'eau (en moles), soit 25,34 % en poids.

La technique utilisée (Rollet) (7) se ramène à l'obtention par un traitement thermique approprié d'une masse cristallisée, puis à l'étude de la fusion de cette masse (analyse thermique par réchauffement).

Les différents mélanges d'eau et d'acide absolu sont obtenus par pesée, selon une méthode déjà décrite (8). Les mesures sont faites dans des tubes de verre soigneusement fermés. Les températures sont déterminées à l'aide d'un couple platine-platine iridié plongeant nu dans la solution.

Le tube laboratoire est glissé dans un tube épais d'aluminium. Il est chauffé par un four à flux thermique constant; on procède ainsi à l'analyse thermique directe.

Une série d'expériences a utilisé l'analyse thermique différentielle. Le

tube laboratoire est alors disposé dans un bloc cylindrique de laiton en compagnie d'un tube de verre placé symétriquement et renfermant la substance de référence : (benzène).

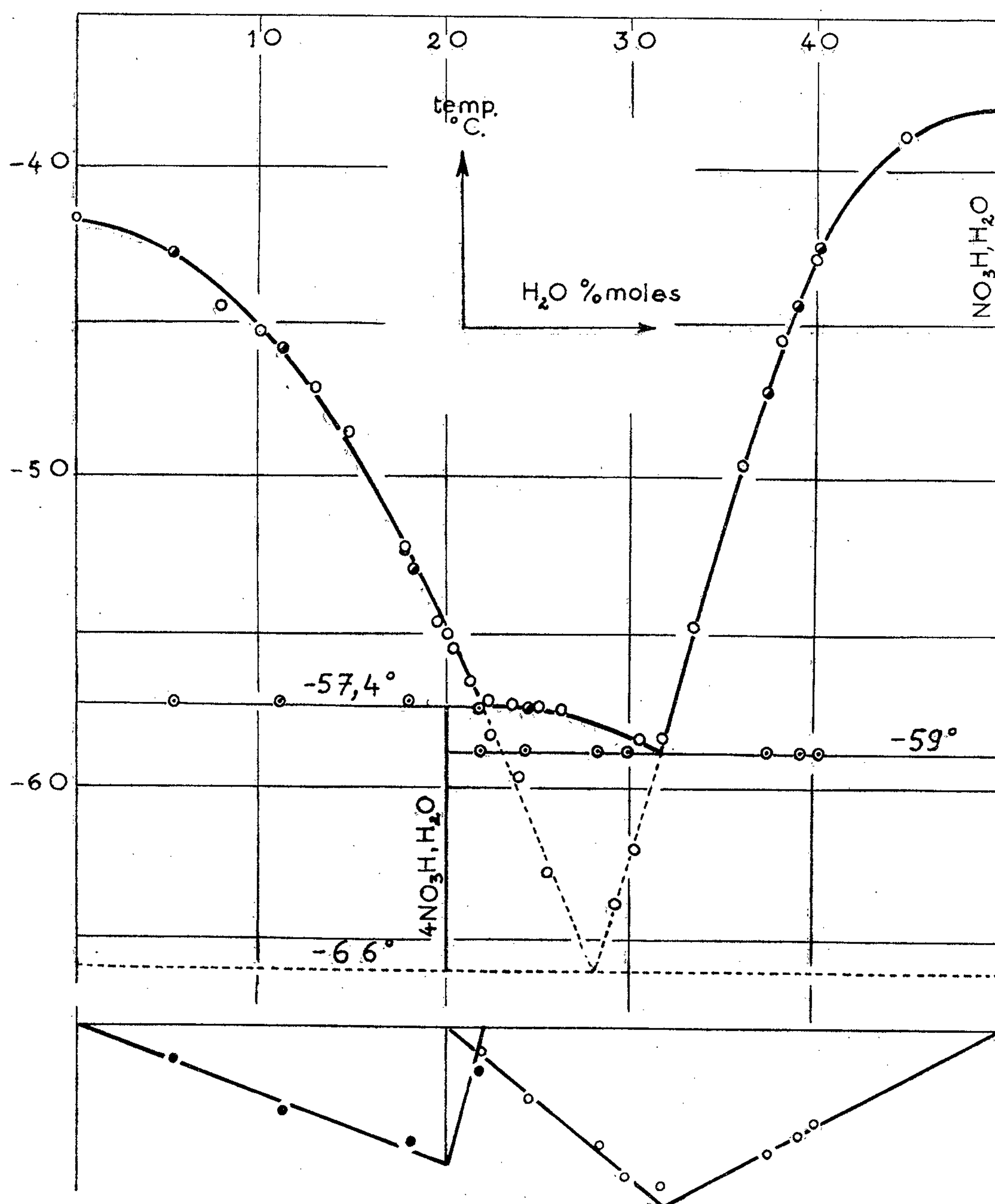
Dans tous les cas, une vitesse constante d'échauffement est obtenue (0,3° mn).

Les expériences se déroulent en deux temps :

1° Cristallisation de la solution à basse température;

2° Tracé de la courbe d'échauffement température-temps (ou différence de température-temps).

Si l'on se contente de geler la solution dans un bain trichloréthylène-carboglace (environ — 78° C), on retrouve le diagramme de Kuster et Kremann avec l'eutexie de — 66°.



Si l'on vitrifie, au préalable, le mélange dans l'air liquide on observe, au début du réchauffement, une cristallisation rapide. La masse cristalline

soumise à l'analyse thermique ne montre plus le palier — 66° (eutectique NO_3H—NO_3H, H_2O). Par contre, selon la concentration, un ou deux accidents nouveaux apparaissent.

Sur toute l'étendue des concentrations étudiées on obtient ainsi un palier situé à — 59,0°. Cependant, les mélanges de concentration en eau inférieure à 20 % en moles (6,67 en poids) à nouveau refroidis par la neige carbonique après un début de réchauffement, limité à — 59°, nedonnent plus qu'un seul palier à — 57,4°. Le domaine d'existence de ce second palier (—57,4) s'étend à toutes les concentrations en eau inférieures à 21,9 % (en moles).

L'observation des fins de fusion permet de construire le diagramme d'équilibre représenté par la figure. On y distingue trois branches de liquidus.

L'analyse thermique différentielle confirme ces résultats, et montre bien la coexistence de deux paliers dans la zone 20 à 22 % en moles.

La construction des diagrammes de Tammann relatifs à ces deux paliers nouveaux (en bas de la figure) utilise les expériences comportant un début de fusion à — 59°, puis un repos d'une heure à — 78°. La transition de —57,4 se révèle ainsi quasi-complète.

Le palier de transition — 57,4 montre l'existence d'une phase solide à fusion non congruente de composition 4 NO_3H, H_2O (quart d'hydrate). Cette composition est nettement établie par le graphique de Tammann.

Les coordonnées du point de transition sont :

$$21,9 \pm 0,2\% \text{ en moles}, \quad -57,4 \pm 0,2° \text{C}.$$

Les coordonnées du point d'eutexie sont :

$$31,6 \pm 0,2\% \text{ en moles}, \quad -59,0 \pm 0,2° \text{C}.$$

Contrairement aux résultats de Biltz, Hulsmann et Eickholz les coordonnées de l'eutectique (désormais identifié comme métastable) NO_3H-NO_3H, H_2O, trouvées par Kuster et Kremann, sont confirmées (28,2 % en moles et — 66,0°).

On doit remarquer qu'à aucun moment, en dépit de nos efforts un demi-hydrate s'est manifesté; tous les traitements thermiques essayés, qui conditionnent la cristallisation, ont échoué. Il faut peut-être penser qu'il n'existe pas à l'état solide.

(*) Séance du 27 février 1956.

(1) *J. Chem. Soc.*, **63**, 1893, p. 440.

(2) *Z. anorg. Chem.*, **41**, 1904, p. 21.

(3) *Nachr. Götting. Ges.*, (2), **1**, 1935, p. 99.

(4) GILLESPIE-HUGUES et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, **36**, 1950, p. 2552.

(5) *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. 109.

(6) POTIER, *Mém. Serv. Chim. État*, **38**, 1953, p. 405.

(7) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2517; VUILLARD, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1308.

(8) POTIER, *Thèse*, Toulouse, 1954; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 47.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réaction de luminescence de quelques halogénures d'étain.* Note de M. **PIERRE RENAUD**, présentée par M. Louis Hackspill.

La luminescence des chlorures d'étain ne se produit pas en milieu oxydant, mais seulement dans la zone réductrice de la flamme. L'acide chloroaurique donne une luminescence verte dans des conditions analogues. Le phénomène est attribué à la dissociation d'halogénures.

1. *Modes opératoires.* — Le mode opératoire de cette réaction, utilisée en analyse qualitative, est donné par R. Delaby et J. A. Gautier (1) sous la forme suivante : « Dans une capsule en porcelaine on verse cinq gouttes de la solution dans laquelle on cherche l'étain, puis 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et un morceau de zinc. On trempe dans la solution un petit tube à essais rempli d'eau froide, puis on introduit le tube dans la flamme très chaude d'un Bunsen. En présence d'étain il se produit une superbe luminescence bleue. »

Cette réaction a été signalée par Hahn (2) et par E. Schroer et A. Balandin (3), mais on ignore son mécanisme et, reproche plus grave, il y a des liqueurs dont la composition inhibe toute luminescence. Cependant elle a l'avantage d'être spécifique de l'étain. Aussi son intérêt analytique m'a-t-il conduit à l'étudier au moyen du dispositif suivant : pour observer plus longuement le phénomène, j'ai utilisé un tube à essais vertical parcouru par un courant d'eau. Il est alors possible de faire réagir des quantités de sels assez grandes pour obtenir un dépôt métallique miroitant sur le tube. La réaction se produit à la surface externe du tube, dont la paroi est soumise à un fort gradient de température et il importe peu que la paroi interne se trouve à 10° ou à 100°, suivant l'intensité de la réfrigération. La réaction se produit aussi bien sur un morceau de fer imbibé de la solution. De plus, je n'emploie pas de zinc.

2. *Rôle de la flamme.* — La réaction ne se produit pas dans le cône bleu oxydant et il ne s'agit pas d'une confusion des couleurs, car la luminescence est d'un bleu bien plus vif que celui du cône qui tire sur le vert. Elle ne se produit que dans la zone supérieure et extérieure au cône, qui a des propriétés réductrices. On verra que même dans cette zone la réaction est inhibée par de fortes doses de corps oxygénés, comme l'acide nitrique. Elle exige aussi que la flamme soit assez chaude : certains Bunsens ne peuvent pas la donner.

Si l'on a immergé seulement le fond du tube dans la solution, on trouve la

luminescence 6 ou 7 cm en plus haut au moment où l'on y passe la flamme, après avoir chauffé la base du tube. Il semble donc que l'on ait volatilisé un composé qui s'est condensé sur les parois supérieures froides, où il pourra donner la luminescence ultérieurement.

3. *Composés halogénés donnant des luminescences.* — 1° Avec Sn il n'est pas nécessaire d'utiliser une solution très chlorhydrique de $SnCl_4$, c'est-à-dire de $SnCl_6H_2$. Le phénomène se produit aussi nettement avec des solutions fortement hydrolysées de $SnCl_4$ et même de $SnCl_2$, mais pas avec les hydroxydes, ni avec les stannates ou stannites de potassium, ni avec $SnS_3(NH_4)_2$. Mais la luminescence apparaît au moment où l'on humecte d'acide chlorhydrique le miroir d'étain obtenu par réduction de ces sels dans la flamme.

Le miroir d'étain ne donne aucune luminescence, mais au contact des vapeurs de brome apparaît une luminescence verte, que donne aussi le mélange de BrK et de $SnCl_4$ ou $SnCl_2$. Pour des doses croissantes de BrK la luminescence initialement bleue devient verte, mais la zone verte est intérieure et concentrique à la zone bleue, qui semble donc se produire à température un peu plus basse. Avec $SnCl_4 + IK$ la luminescence reste bleue; noter que SnI_6H_2 est inconnu, alors que $SnBr_6H_2$ est connu.

2° Avec l'or, une solution de $AuCl_4H$ donne une luminescence verte, en flamme réductrice, mais dès une température plus basse : dans la flamme blanche de la veilleuse. Dans une flamme chaude on voit plus nettement qu'avec les sels d'étain que la luminescence apparaît à la périphérie d'une zone de solidification du liquide mouillant le tube; elle persiste plus longtemps que celle de l'étain.

3° Malgré l'analogie des formules, l'acide chloroplatinique ne donne aucune luminescence, ni d'ailleurs une solution chlorhydrique de chlorure de palladium.

4. *Inhibition de la réaction* (solutions aqueuses de $SnCl_4$ à 10 %). — 1° $SnCl_4$ et ClH concentré à volumes égaux donnent une luminescence intense.

2° En doublant le volume par addition de NO_3H concentré elle disparaît sur la paroi verticale, mais elle apparaît à la base du tube au moment de la solidification de la goutte et à la place qu'occupe ce résidu solide.

3° Même phénomène avec PO_4H_3 concentré.

4° Qu'il s'agisse de solutions contenant PO_4H_3 ou NO_3H, l'addition de ClH concentré en quantité égale à celle de l'acide oxygéné ramène la luminescence sur la paroi verticale.

5° SO_4H_2 est un peu moins inhibiteur que NO_3H et PO_4H_3. Il est remarquable qu'avec ces inhibiteurs la luminescence n'apparaisse qu'au-dessus de la limite d'immersion. Il semble donc qu'elle soit due à la réduction d'un dérivé halogéné assez volatil amené par la flamme des parties inférieures chaudes, imprégnées d'oxydant inhibiteur, sur les parties supérieures, qui en sont exemptes et où la flamme pourra le réduire.

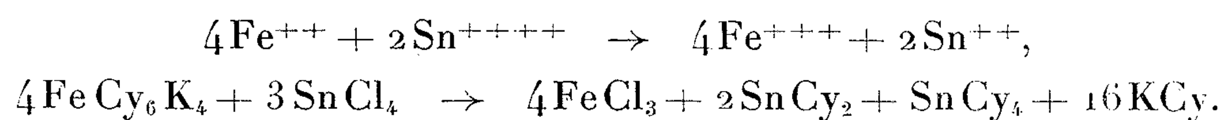
6° MnO_4K n'inhibe pas, même s'il est présent en grand excès; ni d'ailleurs H_2O_2, ni ClO_4K, ni CrO_4K_2.

7° $C_2O_4(NH_4)_2$ à 10 %, à la dose de quelques gouttes est un grand inhibiteur sans doute en raison du caractère réducteur de $C_2O_4H_2$ qui entre en compétition avec les sels d'étain.

8° $B_4O_7Na_2$ n'inhibe pas, ni AsO_2K, ni AsO_3K, ni NO_2Na, ni SO_3Na_2.

9° $MoO_4(NH_4)_2$ inhibe à partir d'un volume égal à 20 % de celui de $SnCl_6H_2$, mais la luminescence apparaît pendant la solidification de la goutte.

10° $FeCy_6K_4$ et $FeCy_6K_3$ donnent des précipités blancs avec $SnCl_4$. Le tube imprégné de ces derniers donne encore une luminescence. Principalement avec le ferrocyanure le tube se recouvre d'un enduit, qui est blanc dans la flamme réductrice et bleu de Prusse dans le cône oxydant. L'anion complexe a donné du fer trivalent selon les réactions :



$$4Fe^{++} + 2Sn^{++++} \rightarrow 4Fe^{+++} + 2Sn^{++},$$
$$4FeCy_6K_4 + 3SnCl_4 \rightarrow 4FeCl_3 + 2SnCy_2 + SnCy_4 + 16KCy.$$

ce cation ferrique permet la formation de bleu de Prusse.

En imbibant la couche bleue avec de l'acide chlorhydrique on fait apparaître la luminescence qui avait disparu au moment de la formation de cette couche.

5. *Explication de la luminescence.* — L'inhibition en milieu oxydant, la nécessité des anions Cl^- ou Br^-, l'apparition d'un dépôt métallique rendent plausible la dissociation d'halogénures, l'émission de lumière se produisant lors du retour de l'atome métallique à un niveau énergétique inférieur. La fréquence du rayonnement est une fonction croissante de l'énergie de dissociation, donc celle des chlorures d'étain serait supérieure à celle des bromures, ou à celle du chlorure d'or, qui se décompose dès 170°.

6. *Conclusion.* — Si elle est inhibée dans des liqueurs primitives contenant des acides oxygénés concentrés, la réaction de luminescence est toujours possible dans la solution chlorhydrique, qui a servi à dissoudre les sulfures.

(1) *Analyse qualitative minérale*, Masson, Paris, 1950, p. 59.
(2) *Z. anal. Chem.*, 82, 1930, p. 113.
(3) *Z. anorg. Chem.*, 189, 1930, p. 258.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réaction entre l'oxyde de sodium et l'oxyde azotique* NO. Note de MM. **André Chrétien**, **Joseph Heubel** et **Jaime Cases Casanova**, présentée par M. Louis Hackspill.

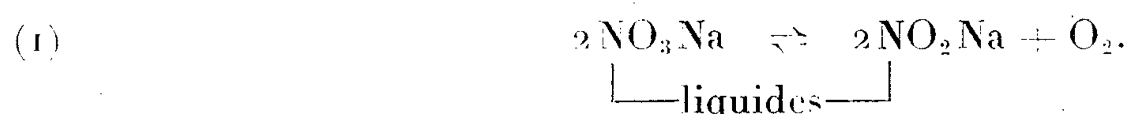
La thermolyse des nitrates alcalins est beaucoup plus complexe que l'indique l'enseignement traditionnel qui retient seulement la formation d'un résidu d'oxyde basique par l'intermédiaire du nitrite. Notre étude a permis de distinguer plusieurs réactions successives ou simultanées, en particulier celle du gaz NO sur Na_2O solide qui forme du nitrite avec réduction poussée jusqu'à l'azote.

Une étude thermogravimétrique de la pyrolyse isotherme du nitrate de sodium nous a conduits à détecter une série de réactions simultanées ou successives dont l'étude se poursuit.

Les résultats obtenus ont été contrôlés par l'analyse chimique et par des méthodes physiques appropriées, en particulier variation de pression à volume constant des systèmes comportant une phase gazeuse.

La température la plus favorable pour cette étude est 700° : la décomposition totale du nitrate a lieu en quelques heures dans un courant de gaz inerte. Mais de nombreuses mesures ont été faites à 300, 400, 500 et 600° pour compléter les données. Voici les principaux résultats :

1° Le nitrate se décompose en nitrite et oxygène par une réaction d'équilibre :

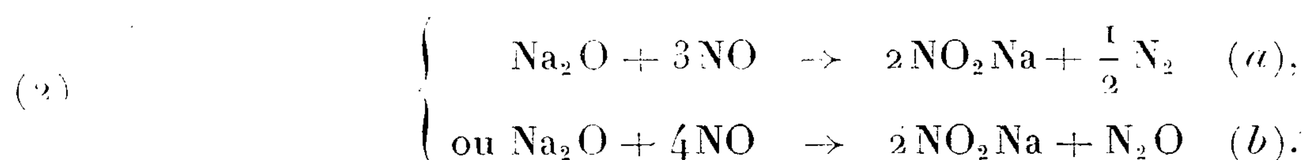


$$(1)\qquad \underbrace{2\,NO_3Na \rightleftarrows 2\,NO_2Na}_{\text{liquides}} + O_2.$$

Le système est, dans le cas général, divariant. A pression d'oxygène constante, l'équilibre est déplacé dans le sens de formation du nitrite par élévation de température. Sous 1 atm d'oxygène, la décomposition en nitrite est pratiquement nulle à 400° et totale vers 850° à l'équilibre (extrapolation).

2° Le nitrite se décompose en oxyde azotique, oxygène et oxyde de sodium avec intervention probable de peroxyde. La réaction de décomposition du nitrite est rapide, mais elle est considérablement freinée surtout en vase clos, par l'action de l'oxyde azotique sur l'oxyde de sodium, avec régénération de nitrite et formation d'azote. Cette réaction n'a jamais été signalée ni étudiée, à notre connaissance.

En effet l'oxyde de sodium Na_2O fixe NO avec augmentation de poids très rapide. Si la température ne dépasse pas 500°, le résidu final est du nitrite de sodium pur. La formation de nitrite implique la réduction de NO en N_2O ou N_2 :



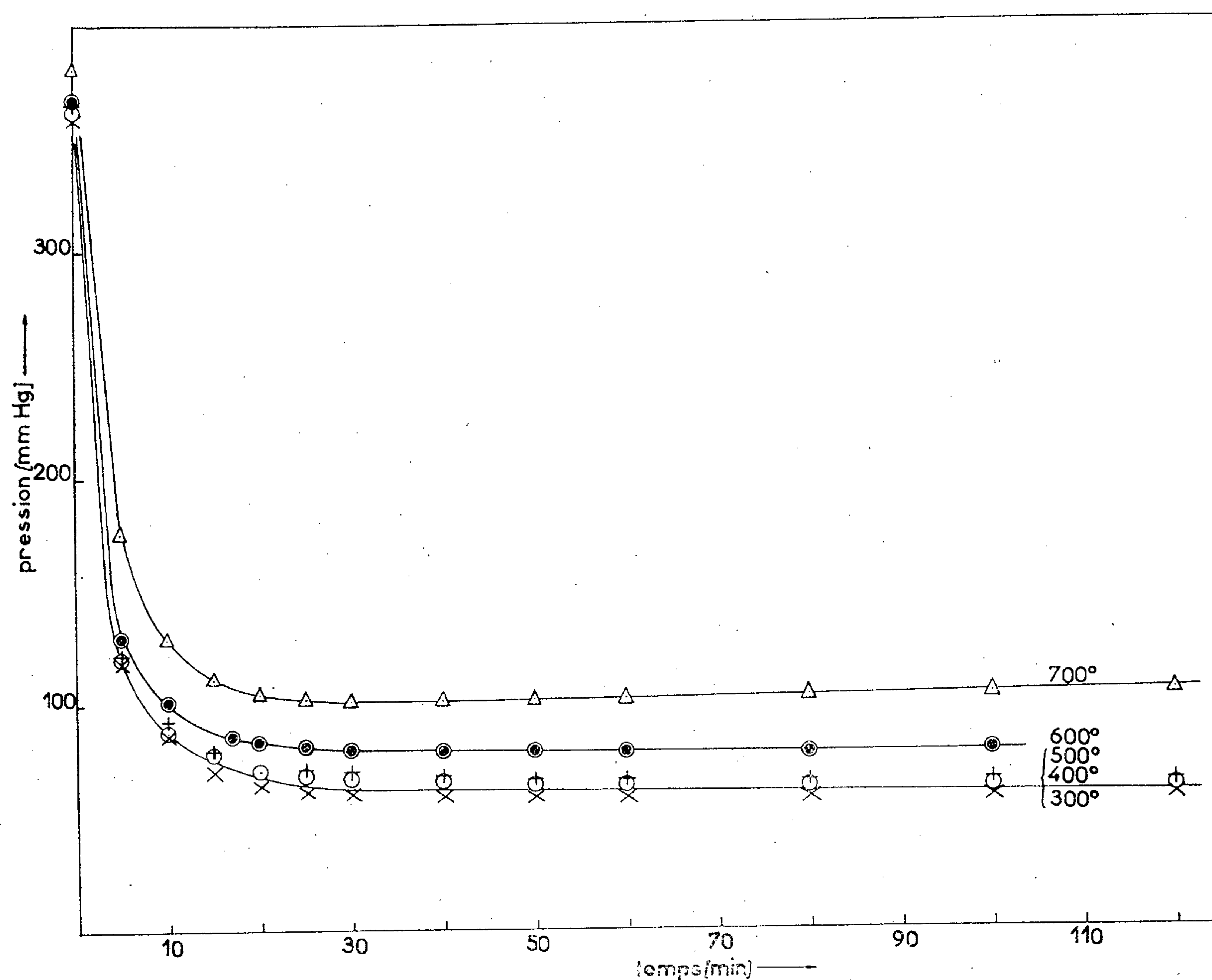
$$(2)\qquad \begin{cases} Na_2O + 3\,NO \rightarrow 2\,NO_2Na + \frac{1}{2}N_2 & (a), \\ \text{ou } Na_2O + 4\,NO \rightarrow 2\,NO_2Na + N_2O & (b). \end{cases}$$

La pression varie de p_i à p_f, respectivement de 6 à 1 ou de 4 à 1 soit $p_f/p_i = 0,166$ ($2a$) et $p_f/p_i = 0,25$ ($2b$).

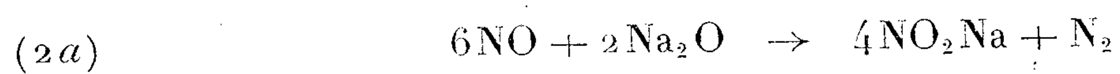
Nous avons chauffé sous vide de l'oxyde Na_2O, préparé selon Zintl et Baumbach [1]; il titre de 95 à 98 %. La température d'expérience est respectivement 300, 400, 500, 600 et 700°. On introduit un volume de gaz NO, connu à 20°, 760 mm Hg et l'on suit la variation de pression. Comme la réaction est très rapide, la pression initiale est connue par plusieurs étalonnages préalables concordants. La pression atteint une valeur constante après 1 h environ, mais elle se rapproche beaucoup de cette valeur dans les dix premières minutes (*figure*).

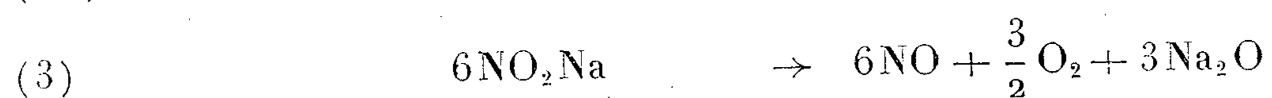
De 300 à 500° le rapport p_f/p_i est égal à 0,166 (valeurs expérimentales

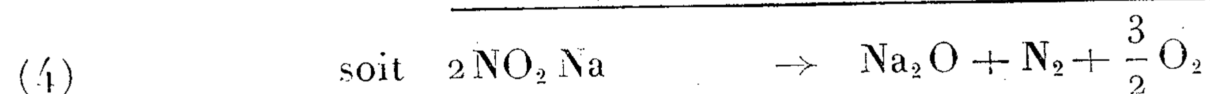
comprises entre 0,16 et 0,17) ce qui confirme la réaction (2*a*). A partir de 600° le rapport p_f/p_i augmente avec la température. A 600° il est voisin de 0,21 et atteint 0,27 à 700°. En même temps, le résidu contient du nitrate. Deux réactions parasites sont à l'origine de cette perturbation. D'une part le nitrite se décompose dès 550° en libérant de l'oxygène qui oxyde en partie le nitrite résiduel. D'autre part la vitesse d'oxydation du nitrite par NO presque nulle à 300°, très faible à 500° devient appréciable à 600° et importante à 700° quoique l'oxydation elle-même reste limitée en raison de (1).



Comme la régénération du nitrite est une réaction rapide et simultanée avec sa décomposition on a


(2*a*) $6NO + 2Na_2O \rightarrow 4NO_2Na + N_2$


(3) $6NO_2Na \rightarrow 6NO + \frac{3}{2}O_2 + 3Na_2O$


(4) soit $2NO_2Na \rightarrow Na_2O + N_2 + \frac{3}{2}O_2$

De fait, la décomposition du nitrite en vase clos initialement mis sous vide, donne un gaz formé essentiellement d'oxygène, 58,7 et d'azote 39,2 vol %,

avec 2 vol % d'oxyde NO_2. La décomposition totale n'a lieu qu'après une dizaine de jours alors que quelques heures suffisent à la réaliser sous courant de gaz inerte. A notre avis c'est à la réaction (2 *a*) surtout qu'il faut attribuer la formation d'azote, observée aussi par d'autres auteurs ([2]), ([3]), ([4]) mais qui l'ont attribuée à la réaction de NO ou NO_2 sur le nitrite.

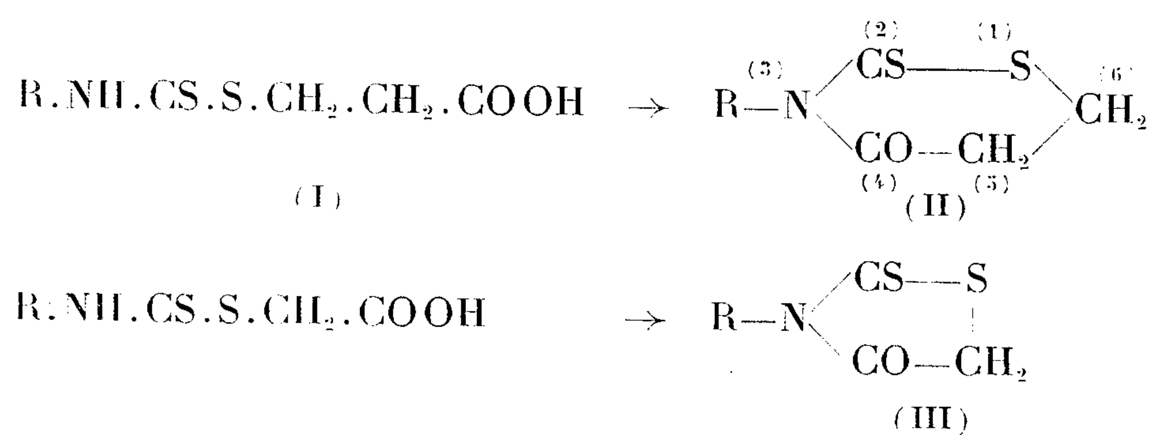
Les réactions parasites signalées n'altèrent pas le schéma indiqué ci-dessus, car le nitrate formé entre dans l'équilibre (1).

([1]) ZINTL et BAUMBACH, *Z. anorg. allg. Chem.*, **198**, 1931, p. 88.
([2]) M. OSWALD, *Ann. Chim.*, 9-1, 1914, p. 40 et 52.
([3]) T. M. OZA, *J. Indian Chem. Soc.*, 22, 1945, p. 173-180.
([4]) T. M. OZA, B. R. WALAWALKAR, *ibid*, 22, 1945, p. 243-249.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés des thio-2 oxo-4 thiazanes-1.3.* Note de MM. **RAYMOND DELABY, ROBERT DAMIENS** et Mme **ROBERT SEYDEN-PENNE**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient le comportement des thio-2 alcoyl-3 oxo-4 thiazanes vis-à-vis de composés basiques azotés ou d'hydroxydes alcalins. L'examen des produits de ces réactions permet de confirmer la structure de ces thiazanes, véritables « propiorhodanines » selon la désignation de Holmberg.

La déshydratation des dérivés de l'acide dithiocarbamique du type (I) que nous avons antérieurement préparés ([3]) a été réalisée pour la première fois par Holmberg ([1]). Cet auteur, opérant au sein de l'anhydride acétique, obtint des composés auxquels il assigna la formule (II), par analogie avec les rhodanines (III) issus pareillement des homologues inférieurs.



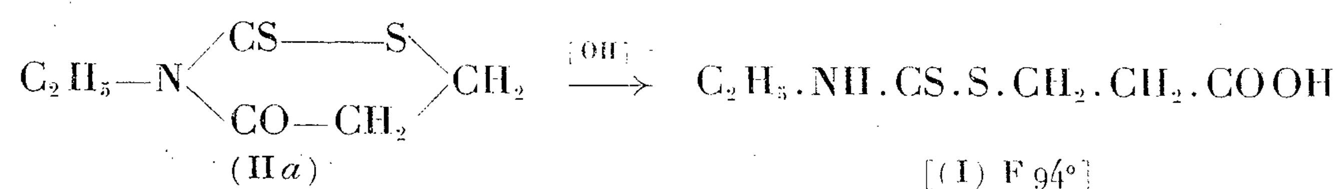
Holmberg constata en outre que, contrairement aux rhodanines, les dérivés (II) ou thio-2 alcoyl-3 oxo-4 thiazanes-1.3 ne formaient pas de produits de condensation avec les aldéhydes.

Par ailleurs, Gresham, Jansen et Shaver ([2]) décrivirent en 1948, la préparation de deux thiazanes de ce type qu'ils n'étudièrent pas davantage.

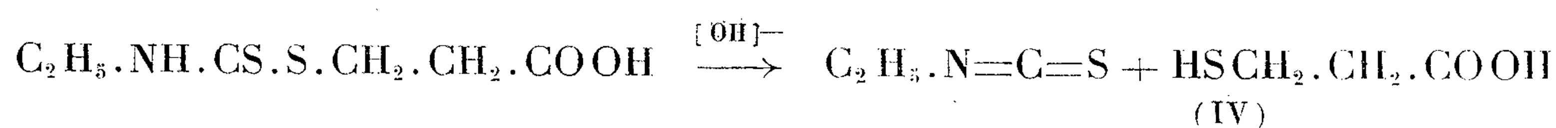
Il semblerait *a priori* que les propriétés des thiazanes (II) doivent tenir compte de l'identité structurale de ces composés avec les rhodanines (III) :

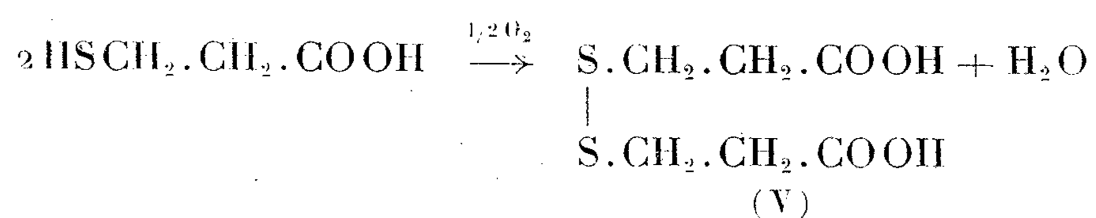
c'est dans cet esprit que nous avions envisagé leur étude qui a rapidement fait apparaître des différences essentielles. Nous donnerons ici, à titre d'exemple, les principaux résultats observés avec le thio-2 éthyl-3 oxo-4 thiazane-1.3 (II *a*).

A. L'hydroxyde de sodium, à froid et en solution aqueuse provoque l'ouverture du cycle au niveau de la liaison N—CO. Si le temps de contact est bref (1 h), on peut isoler l'acide de formule (I), précipité de la solution alcaline par acidification.



Par action prolongée de l'alcali, le composé (I) primitivement formé est scindé en iso-thiocyanate d'éthyle et acide β-mercaptopropionique (IV) : ce dernier peut être oxydé par l'iode en acide β.β'-dithiodipropionique (V)

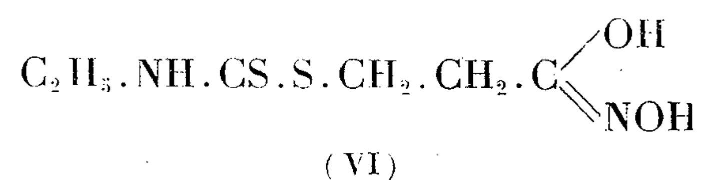




Cette dégradation des acides (I) est en tous points comparable à celle des nitriles correspondants que nous avons décrite précédemment ([3]).

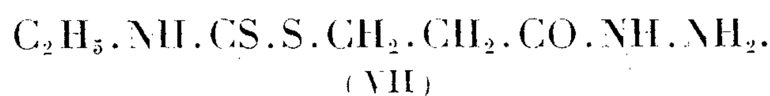
B. Les bases azotées (hydroxylamine, hydrazine substituée ou non) ouvrent également le noyau entre l'azote et le carbonyle.

L'action de l'hydroxylamine à chaud conduit à un dérivé huileux, incristallisable, constitué probablement par l'acide hydroxamique, de formule (VI)



Cette formation vraisemblable d'un acide hydroxamique peut être considérée comme un cas particulier de la préparation générale de ces composés par action de l'hydroxylamine sur un amide représenté ici par l'enchaînement N—CO du thiazane. L'hydrolyse en milieu chlorhydrique du produit huileux obtenu vient à l'appui de cette hypothèse : elle régénère, en effet, l'acide (I). Dans les mêmes conditions, les acides minéraux dilués sont sans action sur le thiazane (II*a*), ce qui semble confirmer que l'hydroxylamine est bien responsable de l'ouverture du cycle.

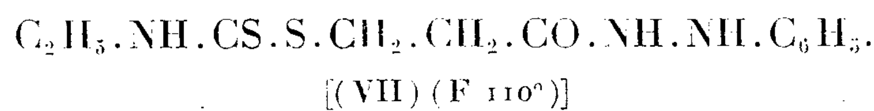
L'hydrazine (1 mol) à froid sur le thiazane (1 mol) donne l'hydrazide (VII) dont c'est, jusqu'ici, la seule voie d'accès.



$$C_2H_5.NH.CS.S.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2.$$
(VII)

Un excès d'hydrazine provoque la décomposition de l'hydrazide en isothiocyanate d'éthyle et β-mercaptopropionhydrazide oxydable en β.β′-dithiodipropionhydrazide que nous avons identifié également au terme de l'action de l'hydrazine sur les esters de l'acide (I) ([3]).

Dans des conditions semblables, le phénylhydrazine forme avec le thiazane (II *a*) un phénylhydrazide (VIII) identique au produit obtenu par action de la phénylhydrazine sur l'acide (I) :



$$C_2H_5.NH.CS.S.CH_2.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5.$$
[(VII) (F 110°)]

Signalons enfin que les amines aromatiques (telle l'aniline) sont sans effet sur le thiazane (II *a*).

Conclusion. — L'action des réactifs alcalins sur les thio-2 alcoyl-3 oxo-4 thiazanes-1.3 est d'autant plus profonde que le pK_A du réactif utilisé est plus élevé : lorsque la valeur du pK est voisine de 6,0, il y a ouverture du cycle au niveau de la liaison amide N—CO. L'hydrazine (pK 7,9) ouvre puis décompose le thiazane : toutes ces réactions de rupture du noyau s'accompagnent d'une véritable transamidification. Enfin, pour un pK supérieur à 9, on observe une décomposition de la molécule.

Les thiazanes examinés se comportent donc comme des amides internes à la différence des rhodanines dont la liaison N—CO est stable dans les mêmes conditions.

(1) B. Holmberg, *Ber.*, 47, 1914, p. 162.
(2) T. Gresham, J. Jansen et F. Shaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1001.
(3) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 910.

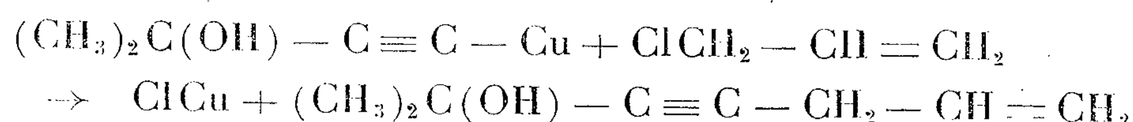
CHIMIE ORGANIQUE. — *Procédé de préparation d'alcools α-acétyléniques δ-éthyléniques.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Robert Falcotet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les dérivés cuivreux des alcools α-acétyléniques vrais sont traités par des halogénures du type allylique; on obtient ainsi des alcools acétyléniques et éthyléniques. Le procédé a été étendu à la préparation d'un alcool diacétylénique par l'emploi du chlorure de propargyle.

La substitution d'un radical alcoyle à l'hydrogène acétylénique vrai des

alcools acétyléniques ne se fait avantageusement qu'en engageant préalablement la fonction alcool sous forme acétalique, à l'aide du dihydropyranne, ainsi que l'a indiqué Conia ([1]), puis en sodant par le sodium dans l'ammoniac liquide et en traitant le dérivé sodé par un halogénure d'alcoyle.

Désirant préparer des alcools simultanément éthyléniques et acétyléniques par substitution d'un radical non saturé à l'hydrogène acétylénique vrai des α-alcynols, nous avons constaté que les dérivés cuivreux de ces alcools réagissent sur les halogénures allyliques ; exemple :



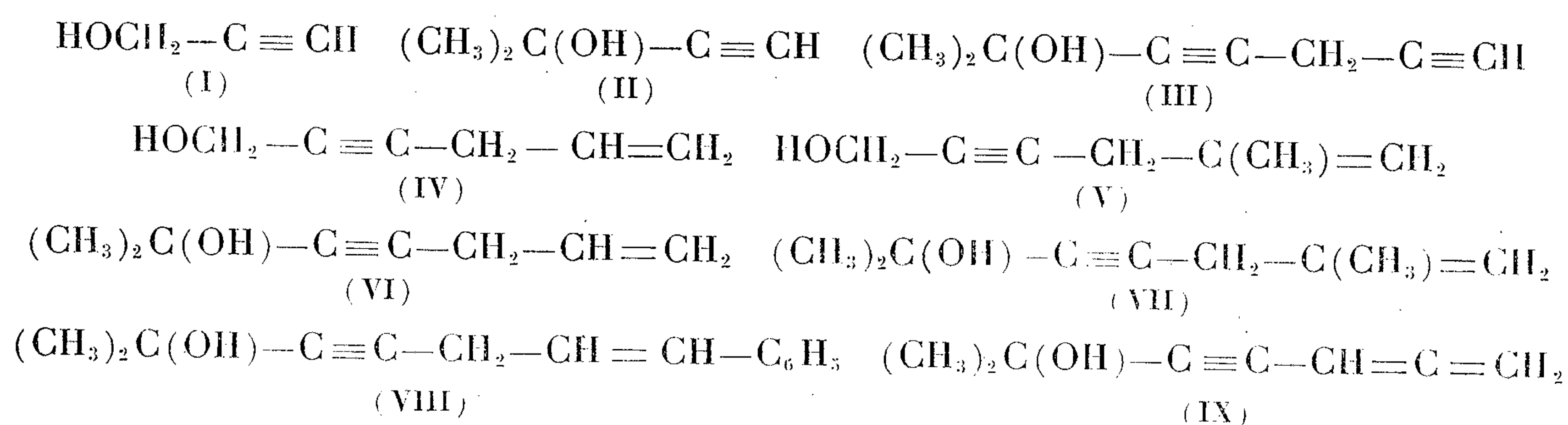
$$(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-Cu+ClCH_2-CH=CH_2$$
$$\rightarrow ClCu+(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$$

On opère en milieu aqueux, ce qui est un avantage appréciable.

Les dérivés cuivreux sont obtenus par action de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium en solution sur les alcools acétyléniques vrais, en présence de la quantité théorique d'ammoniaque pour la neutralisation de l'acide chlorhydrique. En se plaçant sous atmosphère d'azote, on ajoute rapidement l'halogénure non saturé ; la température, initialement de 20°, s'élève de quelques degrés, puis on la maintient vers 35° pendant une heure ou deux. Le produit formé est entraîné à la vapeur d'eau ou extrait à l'éther.

Comme alcools acétyléniques, nous avons utilisé l'alcool propargylique (I), le méthyl-3 butyne-1 ol-3 (II) et comme halogénures non saturés, le chlorure d'allyle, le chlorure de méthallyle et le bromure de cinnamyle.

Les rendements en alcénynols sont plus élevés (50 % environ) avec les alcools tertiaires qu'avec l'alcool propargylique (12 %) qui est primaire.



$$\underset{(I)}{HOCH_2-C\equiv CH}\quad \underset{(II)}{(CH_3)_2C(OH)-C\equiv CH}\quad \underset{(III)}{(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-CH_2-C\equiv CH}$$
$$\underset{(IV)}{HOCH_2-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2}\quad \underset{(V)}{HOCH_2-C\equiv C-CH_2-C(CH_3)=CH_2}$$
$$\underset{(VI)}{(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2}\quad \underset{(VII)}{(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-CH_2-C(CH_3)=CH_2}$$
$$\underset{(VIII)}{(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-CH_2-CH=CH-C_6H_5}\quad \underset{(IX)}{(CH_3)_2C(OH)-C\equiv C-CH=C=CH_2}$$

Nous avons également utilisé un halogénure acétylénique, le chlorure de propargyle qui donne, par action sur le dérivé cuivreux du méthylbutynol, un alcool diacétylénique : *méthyl-2-heptadiyne*-3,6 *ol*-2, (III).

Hexène-5 *yne*-2 *ol*-1 C_6H_8O (IV). — Rdt 12 % ; liquide, $\acute{E}_{13}$ 74° ; d_4^{24} 0,980 ; n_D^{22} 1,4820 ; *phényluréthanne*, F 63° (éther de pétrole).

Par hydrogénation catalytique, cet énynol conduit à l'*hexanol*-1, identifié, en particulier, par son *phényluréthanne*, F 42-43°, en accord avec Bouveault et Blanc ([2]).

Méthyl-5 *hexène*-5 *yne*-2 *ol*-1 $C_7H_{10}O$ (V). — Rdt 13 % ; liquide, $É_{14}$ 85° ; d_4^{21} 0,927 ; n_D^{20} 1,4770 ; *phényluréthanne*, F 70° (éther de pétrole).

Méthyl-2 *heptène*-6 *yne*-3 *ol*-2 $C_8H_{12}O$ (VI). — Rdt 53 % ; liquide, $É_{13}$ 68° ; d_4^{18} 0,890 ; n_D^{18} 1,4613.

Par hydrogénation catalytique, conduit au *méthyl*-2 *heptanol*-2, $É_{17}$ 68°, identique à celui préparé par d'autres voies.

Diméthyl-2,6 *heptène*-6 *yne*-3 *ol*-2 $C_9H_{14}O$ (VII). — Rdt 50 % ; liquide, $É_{12}$ 75° ; d_4^{21} 0,886 ; n_D^{20} 1,4640.

Méthyl-2 *phényl*-7 *heptène*-6 *yne*-3 *ol*-2 $C_{14}H_{16}O$ (VIII). — Rdt 38 % ; liquide, $É_2$ 124° ; d_4^{21} 1,002 ; n_D^{21} 1,5568.

Méthyl-2 *heptadiyne*-3,6 *ol*-2 $C_8H_{10}O$ (III). — Rdt 32 % ; liquide, $É_{17}$ 88° ; d_4^{22} 0,942 ; n_D^{22} 1,4900. Il est possible que cet alcool renferme une certaine quantité de son isomère allénique (IX) car, une partie importante s'est polymérisée au cours de la rectification du produit brut.

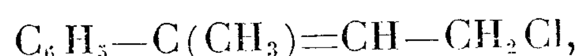
Nous poursuivons nos recherches par l'utilisation de divers halogénures à fonction complexe.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1449.
(2) *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 149.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'alcool β-méthylcinnamique et de quelques-uns de ses dérivés.* Note de M. **Henri Martin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ayant eu antérieurement le chlorure de β-méthylcinnamyle, l'auteur en développe la préparation ainsi que celle de divers intermédiaires qui permettent d'atteindre l'alcool β-méthylcinnamique.

J'ai eu l'occasion en 1951 de préparer le chlorure de β-méthylcinnamyle :



$$C_6H_5—C(CH_3)=CH—CH_2Cl,$$

en vue de comparer sa réactivité à celle d'autres chlorures de cinnamyle substitués (1). J'ai dû à cette époque effectuer une synthèse de ce composé qui m'a permis de préparer également l'acétate de l'alcool β-méthylcinnamique et finalement cet alcool lui-même.

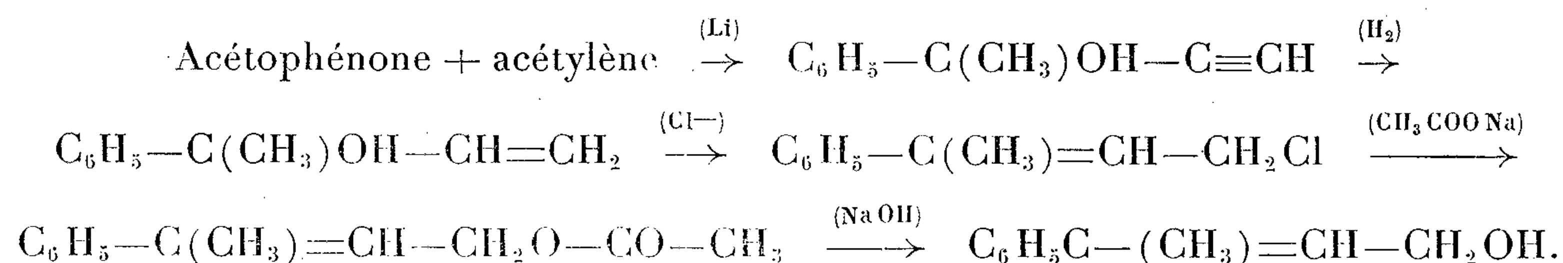
En fait la méthode utilisée pouvait permettre de synthétiser ces alcools α-éthyléniques et par oxydation de ceux-ci les aldéhydes qui en dérivent. A cette époque seul le β-méthylcinnamate d'éthyle était facilement accessible (par la méthode de Réformatzki) et seul, parmi les autres dérivés de cette série, l'aldéhyde avait été préparé en petites quantités ou tout au moins entrevu par l'intermédiaire de ses dérivés caractéristiques.

Récemment MM. R. Heilmann et R. Glénat (2) ont publié une méthode

générale de préparation des alcools et des aldéhydes α-éthyléniques extrêmement avantageuse puisqu'elle fait appel aux esters α-éthyléniques comme point de départ. Parmi d'autres produits, les auteurs décrivent l'alcool β-méthylcinnamique.

En fait il n'était pas interdit de penser que les produits préparés par notre méthode ou par celle de MM. Heilmann et Glénat pouvaient contenir quelque impureté qui viendrait troubler leurs constantes physiques, en particulier des produits de réduction incomplète ou au contraire des produits saturés. L'identité des constantes observées pour l'alcool β-méthylcinnamique préparé par les deux méthodes ne fait pas de doute, ce qui nous encourage à publier nos résultats déjà anciens, d'une part pour confirmer l'excellence de la méthode de MM. Heilmann et Glénat, d'autre part pour compléter la série des dérivés cinnamiques substitués en β par un radical méthyle.

La suite des réactions que nous avons utilisées peut être schématisée ainsi :



$$\text{Acétophénone} + \text{acétylène} \xrightarrow{(Li)} C_6H_5-C(CH_3)OH-C{\equiv}CH \xrightarrow{(H_2)}$$

$$C_6H_5-C(CH_3)OH-CH{=}CH_2 \xrightarrow{(Cl-)} C_6H_5-C(CH_3){=}CH-CH_2Cl \xrightarrow{(CH_3COONa)}$$

$$C_6H_5-C(CH_3){=}CH-CH_2O-CO-CH_3 \xrightarrow{(NaOH)} C_6H_5C-(CH_3){=}CH-CH_2OH.$$

1° *Phényl*-2 *butyne*-3 *ol*-2. $C_6H_5-C(CH_3)OH-C{\equiv}CH$ (Méthylphényléthynylcarbinol).$C_{10}H_{10}O$. — Cet alcool résulte de la condensation de l'acétophénone et de l'acétylène. Les rendements de cette réaction sont mauvais si l'on emploie le sodammonium comme agent de condensation ([3]) et sont améliorés par l'emploi du lithium ([4]).

2° *Phényl*-2 *butène*-3 *ol*-2, $C_6H_5-C(CH_3)OH-CH{=}CH_2$ (Méthylphénylvinylcarbinol) $C_{10}H_{12}O$. — Le catalyseur proposé par Gibson ([5]) : palladium sur sulfate de baryum désactivé par un chauffage de 20 mn à 600° permet d'hydrogéner sélectivement la triple liaison de l'alcool précédent. On obtient le méthylphénylvinyl carbinol avec un rendement quantitatif. Il a pour constantes : $É_{13}$ 95°, n_D^{19} 1,5320; d_{18}^{18} 0,994; R. M., mesuré 45,88; calculé 45,90.

Cet alcool est également accessible par la méthode de M. Normant ([6]) : on condense le magnésien du bromure de vinyle et l'acétophénone. Nous avons procédé sur une petite quantité (0,5 mol) et nous avons obtenu avec un rendement de 70 % un produit qui a pour constantes : $É_{13}$ 95°; n_D^{17} 1,5310; l'identité des constantes physiques prouve que dans ce cas au moins, le catalyseur de Gibson est d'une très bonne spécificité.

3° *Chloro*-1 *phényl*-3 *butène*-2.3, $C_6H_5-C(CH_3){=}CH-CH_2Cl$ (chlorure de β-méthylcinnamyle) : $C_{10}H_{11}Cl$. — L'alcool précédent traité par PCl_3 fournit à l'exclusion de l'autre métamère le chlorure primaire.

Constantes : $É_1$ 67-70°; n_D^{17} 1,567; d_{17}^{17} 1,067; R. M., calculé 49,30; mesuré 50,92; ΔR. M. 1,72; Cl % théorie 21,32; trouvé 20,80.

4° *Acétate de phényl-3 butène-2 ol-1*, $CH_3-COOCH_2-CH=C(CH_3)C_6H_5$ (acétate de β-méthylcinnamyle) : $C_{12}H_{14}O_2$. — Le chlorure traité par l'acétate de sodium dans l'acide acétique fournit l'acétate cherché; $É_{15}$ 137°; n_D^{18} 1,5320; d_{18}^{18} 1,0420; R. M., calculé 55,20; mesuré 56,47; ΔR. M. 1.27: indice de saponification : calculé 0,294; trouvé 0,292.

On isole au cours de la distillation 10 % d'une fraction de tête ($É_{17}$ 60-61°) qui s'est révélée être identique au phényl-2 butadiène-1.3 [$CH_2=C(C_6H_5)-CH=CH_2$)] préparé pour la première fois par Carothers ([7]) et qui ne semble pas avoir été signalé à nouveau depuis. La présence de ce carbure montre la possibilité d'enlèvement d'une molécule d'acide chlorhydrique en 1.4 sur le système conjugué du chlorure par l'agent alcalin.

Il est certainement possible d'orienter cette réaction de manière à obtenir un rendement en carbure plus élevé.

5° *Phényl-2 butène-2.3 ol-1*, $C_6H_5-C(CH_3)=CH-CH_2OH$ (alcool β-méthylcinnamique) : $C_{10}H_{12}O$. — Par saponification de l'acétate on obtient avec un rendement de 90 % l'alcool cherché; $É_{0,1}$ 85° env.; n_D^{20} 1,570; d_{20}^{20} 1,0280; R. M., calculé 45,72; mesuré 46,80 ΔR. M. 1,1.

MM. Heilmann et Glénat trouvent : n_D^{20} 1,5680; d_4^{20} 1,035.

Phényluréthane ($C_{17}H_{17}O_2N$) F 79°; N %, théorie 4,71; trouvé 4,75.

Para-nitrobenzoate ($C_{17}H_{15}O_4N_2$) F 57°; N %, théorie 5,24; trouvé 5,31.

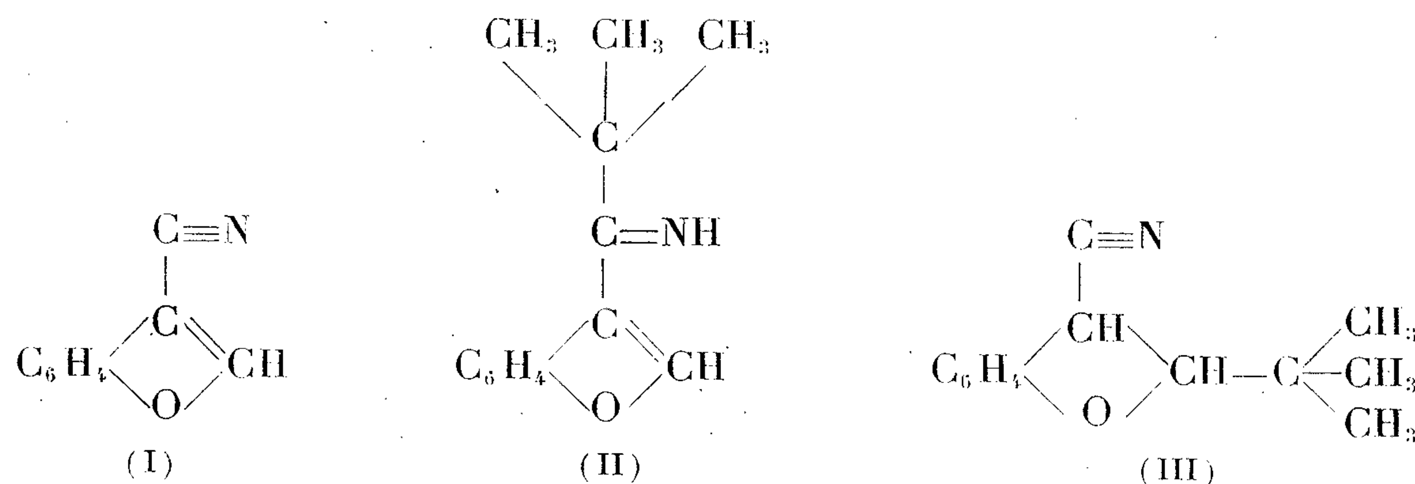
([1]) H. Martin, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1762.
([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 11-12, 1955, p. 1586.
([3]) K. N. Campbell, B. K. Campbell et C. I. Eby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2882.
([4]) W. Oroshik et A. D. Mebane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2062.
([5]) D. T. Gibson, *J. Chem. Soc. London*, 2, 1945, p. 713.
([6]) H. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 111 et 1435.
([7]) Carothers et Berchet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2813.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens mixtes sur le β-cyanobenzofuranne. Sur la constitution du produit* $C_{13}H_{15}ON$ *résultant de l'action du chlorure de ter.butylmagnésium.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

De nouvelles recherches spectrographiques dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge ont montré que le produit $C_{13}H_{15}ON$ qui prend naissance par action du chlorure de ter.butylmagnésium sur le β-cyanobenzofuranne (I) n'est pas la β-benzofuryl-ter.butyl-cétimine attendue (II) mais son isomère de compensation, le β-cyano-α-ter.butyl-α.β-dihydrobenzofuranne (III).

Nous avons montré antérieurement ([1]) que l'action du chlorure de ter. butylmagnésium sur le β-cyanobenzofuranne (I) conduit à un mélange de deux produits fondant vers 120° et vers 175° et possédant respectivement les formules $C_{13}H_{15}ON$ et $(C_{13}H_{15}ON)_2$. Le premier de ces produits avait fait l'objet d'une étude chimique et spectrographique ([2]) et nous lui avions

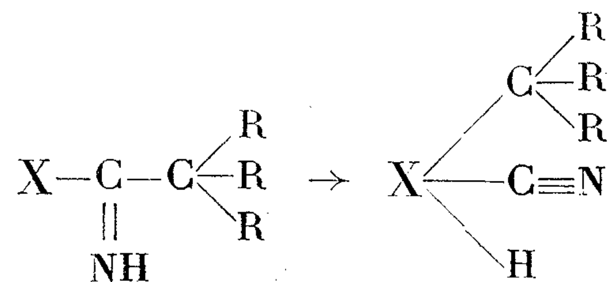
attribué la constitution de la cétimine attendue, celle de la β-benzofuryl-ter.butyl-cétimine (II), tout en faisant remarquer les anomalies tant chimiques que spectrales qu'il présentait. Nous avions écrit :



« L'imine de la β-pivalylcoumarone est insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Il n'a pas été possible de l'hydrolyser en cétone ni d'en obtenir des dérivés tels que l'oxime, la semicarbazone etc. Les réactifs habituels de la fonction imine sont fixés additivement, sans qu'il y ait départ d'ammoniac...». En ce qui concernait le spectre d'absorption de cette singulière substance nous avions noté « qu'il correspond à une forme *transparente* tout en ne s'identifiant pas avec le spectre du benzofuranne ce qui devrait être les cas si le découplage par effet stérique avait lieu comme d'ordinaire entre le carbone de l'hétérocycle et la fonction. Par contre, ce spectre est très voisin de celui du dihydrobenzofuranne... ».

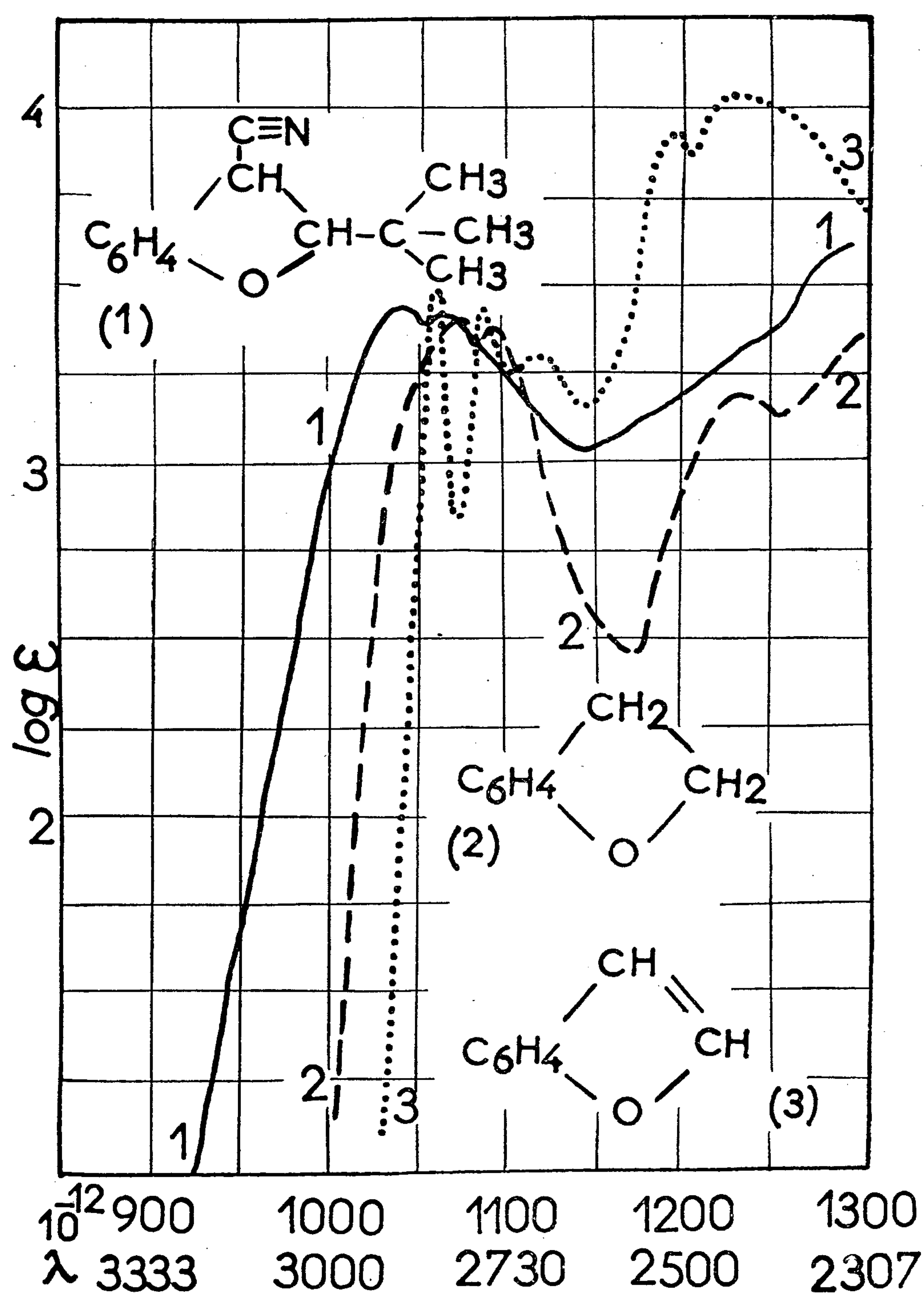
Cette dernière constatation était capitale, car elle comprenait, sous une forme implicite, l'explication de toutes les anomalies qui viennent d'être citées. Cependant, faute de cas analogues, nous n'avions pas cru devoir envisager, à l'époque, un changement de structure consécutif à une transposition intramoléculaire et avions préféré nous en tenir à la formule imine (II) suggérée par le mode de formation, en invoquant un effet stérique « anormal » du radical ter.butyle.

Des recherches plus récentes ([3]) sur la condensation des organomagnésiens mixtes avec le cyano-9 anthracène et avec le β-cyanothionaphtène ont mis en évidence l'instabilité des cétimines dans lesquelles le groupement fonctionnel est lié d'une part à un radical alcoyle tertiaire et d'autre part à un atome de carbone faisant partie d'un système X, carbocyclique ou hétérocyclique, susceptible d'être saturé par fixation de deux atomes d'hydrogène ou de deux groupes monovalents. De telles cétimines ont tendance à se transposer spontanément en nitriles selon le schéma :



Il était donc à penser que le produit $C_{13}H_{15}ON$ résultant de la condensation du chlorure de ter. butylmagnésium avec le β-cyanobenzofuranne pouvait avoir, lui aussi, non pas la constitution imine (II), mais celle du nitrile isomérique, le β-cyano-α-ter. butyl-α. β-dihydrobenzofuranne (III).

L'étude de son spectre infrarouge a effectivement permis d'identifier d'une façon certaine la fonction —C≡N par sa bande caractéristique située vers 2 240 cm⁻¹.



La formule (III) rend parfaitement compte de toutes les propriétés chimiques, déjà mentionnées, du produit $C_{13}H_{15}ON$ et cadre bien avec son spectre ultraviolet (*figure*). Sa courbe d'absorption (courbe 1) est, en effet, beaucoup

plus proche de la courbe de l'α.β-dihydrobenzofuranne (courbe 2) que de celle du benzofuranne lui-même (courbe 3).

Les nouvelles mesures spectrographiques ont été effectuées avec un échantillon de grande pureté dont le point de fusion instantané se situait vers 130-132°.

Il va de soi que les structures qui avaient antérieurement été envisagées pour les produits d'addition avec les hydroxylamines doivent être modifiées en conséquence.

Des recherches sont en cours pour déterminer la constitution exacte du dimère F 175°.

(1) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 878; *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 1056.

(2) Mme P. Ramart-Lucas et M. Martynoff, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1619; *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1954, p. 1017.

(3) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 787 et 1039.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un essai d'emploi des organoaluminiques mixtes saturés à la synthèse d'alcools.* Note (*) de Mlle **Léone Groizeleau**, présentée par M. Paul Pascal.

La découverte par Prévost et Gaudemar (1) d'aluminiques mixtes préparés dans les mêmes conditions que les réactifs de Grignard, et conduisant, sous l'action des dérivés carbonylés, à des alcools avec d'excellents rendements, appelait une tentative de généralisation.

En fait, ces aluminiques ne se forment qu'à partir du bromure de propargyle, du bromure d'allyle et de leurs homologues, et il n'a pas été possible d'étendre la méthode aux bromures saturés et phényliques.

Par contre des méthodes, trop coûteuses pour être pratiques, permettent de préparer des aluminiques symétriques $(R)_3Al$ ou $(Ar)_3Al$. Gilman (2) les avait utilisés, sans solvant, à la synthèse d'alcools obtenus seulement dans la condensation d'aldéhydes ou de cétones non énolisables, et avec des rendements médiocres.

D'autre part, l'action des éthers bromhydriques saturés sur l'aluminium, sans solvant, mais en présence d'une trace de chlorure d'aluminium anhydre, conduit à des mélanges d'aluminiques mixtes : $(R)^3Al$, $(R)_2AlBr$, $RAlBr_2$ (à côté de $AlBr_3$) (3).

Ces mélanges en très lent équilibre, peuvent être en principe séparés en leurs constituants, mais les difficultés de cette analyse enlèvent également à ces réactifs tout intérêt pratique.

Il était donc intéressant de voir si la solvatation de ces mélanges les transformerait en agents de synthèse utilisables.

Cette solvatation est aisée : l'addition d'éther ou de tétrahydrofuranne

provoque un effet thermique considérable. Mais les solvats ainsi préparés se comportent vis-à-vis des aldéhydes et cétones énolisables comme agents de condensation; c'est ainsi que l'acétone est transformée en oxyde de mésityle, sans apparition d'alcool tertiaire.

Un seul espoir restait donc permis, celui d'obtenir des alcools par action d'un dérivé carbonylé non énolisable.

Dans l'éther, le benzaldéhyde agit difficilement sur les bromures d'éthylaluminium, mais le rendement en éthylphénylcarbinol identifié par ses constantes physiques et le point de fusion de sa phényluréthane, ne dépasse guère 15 %; il peut être élevé à 25 % si on remplace l'éther par le tétrahydrofuranne. Le produit brut de l'action de l'aluminium sur le bromure d'éthyle, utilisé sans solvant, résinifie le benzaldéhyde sans formation d'alcool secondaire.

Le solvat éthéré n'agit que lentement sur le polyoxyméthylène; il se forme avec un rendement de 25 %, l'alcool propylique, identifié par ses constantes physiques et par le point de fusion de sa phényluréthane. L'aluminique non solvaté réagit plus vite mais le rendement n'est guère amélioré.

La benzophénone est sans action sur les bromures d'éthylaluminium solvatés par l'éther. Avec le réactif non solvaté, la réaction est rapide, mais très partielle; il se forme, à côté de cétone récupérée, et avec un rendement de 30 %, non pas l'alcool attendu, mais son produit de déshydratation, le diphénylpropène, identifié par ses constantes physiques.

Enfin la fluorénone, sans action sur l'aluminique solvaté, est partiellement résinifiée par le réactif non solvaté, mais sans formation de l'alcool ou du carbure escompté.

La faiblesse des rendements et le fait qu'on récupère en grande partie la cétone inaltérée, nous incite à penser que, peut-être, parmi les constituants de l'aluminique mixte : $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlBr$, $(C_2H_5)AlBr_2$, $AlBr_3$, seuls seraient actifs, pour la synthèse espérée, les moins abondants; mais nous avons déjà fait remarquer qu'une séparation préalable rend la méthode pratiquement inapplicable.

En résumé, si nous avons pu établir que les produits d'attaque de l'aluminium par le bromure d'éthyle engendre, au moins partiellement, des alcools avec les aldéhydes et les cétones non énolisables soit pur, soit après solvatation, nous devons reconnaître que ce réactif est loin de présenter des avantages sur les magnésiens, et, n'est en rien comparable aux aluminiques propargyliques et allyliques.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 282.

(2) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 133.

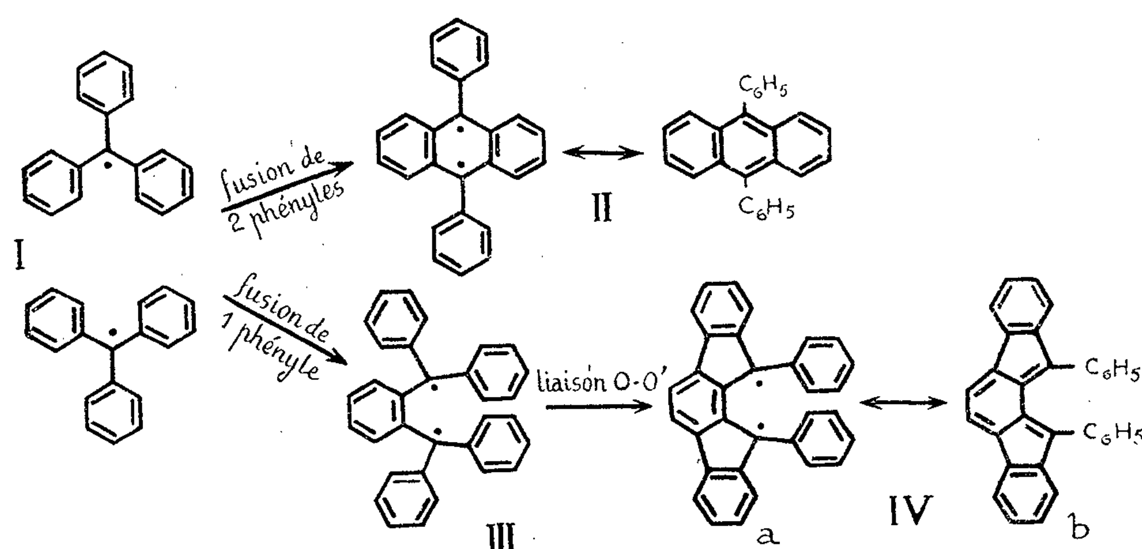
(3) GRIGNARD et RUSSEL JENKINS, *Bull. Soc. Chim.*, 37, 1925, p. 1376.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrocarbures indénofluoréniques orthoquinoïdes.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **André Le Berre**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Préparation de deux hydrocarbures orthoquinoïdes : le diphényl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, et le diphényl-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène. Les structures proposées s'accordent avec un certain nombre de réactions.

Cette étude de dérivés indénofluoréniques, et spécialement du diphényl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, IV, a été entreprise en vue de trouver de nouveaux corps susceptibles de donner des photooxydes stables analogues à ceux que fournissent les mésodiphénylanthracènes. Des analogies structurales existent, en effet, entre ces corps, qui peuvent être considérés comme dérivant du triphénylméthyle, I. La structure du mésodiphénylanthracène, II, a déjà été envisagée comme provenant de la mise en commun de deux phényles de deux molécules de triphénylméthyle et cette conception avait permis de prévoir la photooxydation de cet anthracène mésodiphénylé ([1]). La structure du diphényl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, IV, peut être envisagée, d'autre part, comme provenant de celle du tétraphényl-ortho-xylylène, III, par liaisons ortho-ortho′ de deux phényles sur le phénylène, cette dernière étant elle-même formée par mise en commun d'un phényle de deux molécules de triphénylméthyle.

Tableau I.



Alors que le tétraphényl-ortho-xylylène, III, n'a pu être obtenu malgré les essais effectués par divers auteurs ([2]), le diphényl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène peut être préparé assez facilement ainsi que nous allons l'indiquer.

Pour cela, on part de l'indéno [2,1-*a*] fluorènedione-11.12, V ([3]). Celle-ci, phénylée par le bromure de phénylmagnésium, conduit aux deux stéréoisomères du diphényl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, VII, $C_{32}H_{22}O_2$, bâtonnets incolores (Et-OH), F_{inst} 224° (en majeure partie), et

F_{inst} 276°, mélangés à une faible quantité du dérivé monophénylé : la phényl-11 hydroxy-11 hydro-11 indéno [2,1-*a*] fluorénone-12, VI, $C_{26}H_{16}O_2$, bâtonnets jaune orangé (benzène), F_{inst} 227°; ces corps sont séparés par chromatographie sur alumine. La réduction de ces indénofluorénols, VII, par l'iodure de potassium-acétique, aurait pu conduire à l'hydrocarbure attendu, IV, par analogie avec la réduction dans des conditions similaires des quinols anthracéniques en anthracènes. En fait, l'on obtient les dihydrures, plus stables, c'est-à-dire les deux stéréoisomères du diphényl-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, IX, $C_{32}H_{22}$, prismes incolores, F_{inst} : 266° et aiguilles incolores, F_{inst} 330°, séparables par leur différence de solubilités dans l'acide acétique.

L'action de HBr-acétique sur l'un ou l'autre des indénofluorénols, VII, conduit à une seule forme stéréochimique du diphényl-11.12 dibromo-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*], fluorène, VIII, $C_{32}H_{20}Br_2$, prismes jaunes ($CHCl_3$-éther) F_{inst} 263-266°. Ce corps est très stable à l'état cristallisé ainsi qu'en solution dans des solvants inertes. Il s'hydrolyse néanmoins, par simple ébullition dans une solution dioxane-eau, pour redonner le mélange des indénofluorénols, VII. Par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique, il fournit l'isomère à haut point de fusion du dihydroindénofluorène, IX, et une quantité très notable du diacétate correspondant, $C_{36}H_{26}O_4$, prismes incolores (AcOH), F_{inst} 310°, apparemment peu sensible à la réduction.

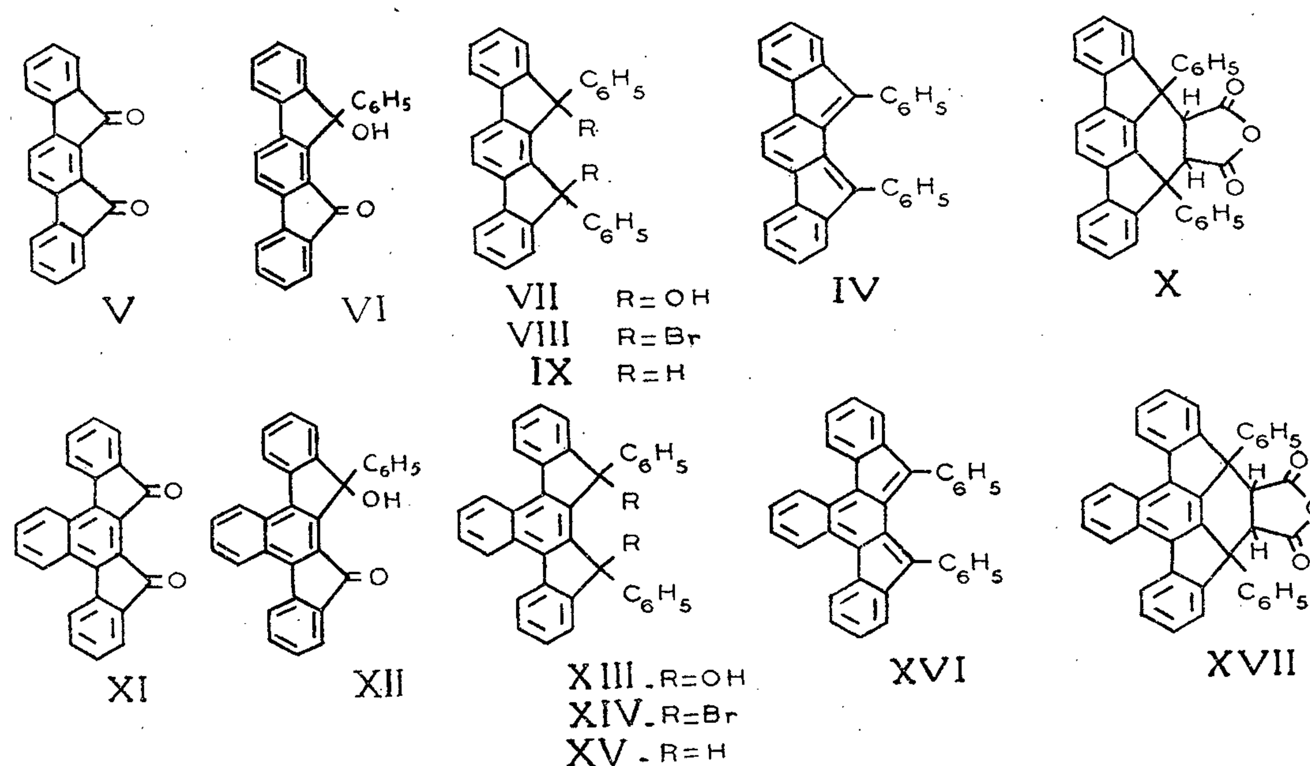
Pour préparer le diphényl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, IV, il a fallu avoir recours à un réactif de deshalogénation très actif du dérivé dibromé, VIII. Le cuivre, préparé dans des conditions spéciales ([4]) réagit, en solution benzénique à l'ébullition, pour donner cet indénofluorène, si l'on a soin d'opérer à l'abri de l'air. Les cristaux violet noir obtenus, $C_{32}H_{20}$, recristallisés dans le benzène en atmosphère inerte, F_{inst} 249-251°, ne présentent aucun paramagnétisme ([5]); ils n'existent donc pas sous la forme di-radicalique, IV*a*, mais sous la forme orthoquinoïde, IV*b*.

Cet hydrocarbure est stable à l'air à l'état cristallisé et en solution à l'abri de l'air. Sous vide, il ne paraît pas s'altérer même par irradiation prolongée à la lumière solaire dans des solvants tels que l'éther ou le benzène. Il donne un certain nombre de réactions caractéristiques : le brome se fixe à froid en redonnant le dibromo-indénofluorène, VIII; l'anhydride maléique se condense pour donner un adduct incolore, X, $C_{36}H_{22}O_3$, prismes incolores (benzène), F_{inst} 315°; le zinc et l'acide acétique le réduisent en un mélange des deux diphényldihydroindénofluorènes, IX, tandis que l'hydroborure de potassium dans l'éthanol fournit uniquement l'isomère à bas point de fusion.

Ayant à notre disposition, par des travaux antérieurs ([6]), la benzo [c] indéno [2,1-a] fluorénedione-13.14, XI, nous avons voulu préparer d'une manière semblable le benzologue du diphénylindénofluorène, IV, c'est-à-dire le diphényl-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène, XVI. Ainsi, par phény-

lation de cette benzoindénofluorènedione, XI, on obtient les deux stéréoisomères du diol, XIII, $C_{36}H_{24}O_2$, bâtonnets incolores (benzène) F_{inst} 300° et prismes incolores (xylène) F_{inst} 348°, accompagnés comme précédemment du produit de monophénylation, XII, $C_{30}H_{18}O_2$, bâtonnets rouges (benzène) F_{inst} 290°. L'action de HBr acétique sur ces deux isomères, XIII, conduit au dérivé dibromé, XIV, $C_{36}H_{22}Br_2$, prismes jaunes ($CHCl_3$-éther), F_{inst} 254-256°. L'hydrolyse de ce dernier, ne conduit cette fois qu'au benzoindénofluorénol, XIII, à haut point de fusion, et sa réduction par le zinc et l'acide acétique fournit bien les deux stéréoisomères du dihydrobenzoindénofluorène, XV, $C_{36}H_{24}$, aiguilles incolores (benzène) F_{inst} 294° et bâtonnets incolores (AcOEt) F_{inst} 282°, séparables par chromatographie; ils sont obtenus encore plus directement par action de l'iodure de potassium-acétique sur les benzoindénofluorénols, XIII.

Tableau II.



Cependant, l'hydrocarbure orthoquinoïde lui-même, XVI, n'a pu être obtenu à l'état cristallisé mais il a décelé par sa couleur verte lorsque l'on traite le dérivé dibromé, XIV, par le cuivre, en solution benzénique, à la température ambiante. Cette coloration verte intense, disparaît instantanément en présence d'air, et moins rapidement sous vide, sans qu'il soit possible d'isoler aucun produit cristallisé.

La formation de ce diphénylbenzoindénofluorène, XVI, est toutefois mise en évidence, non seulement par l'intense coloration observée, mais également par la condensation immédiate de l'hydrocarbure avec une molécule d'anhydride maléique en l'adduct, XVII, $C_{40}H_{24}O_3$, prismes incolores (xylène) F_{inst} 370°. L'hydrocarbure, XVI, se révèle donc être un produit extrêmement instable, ce qui n'a rien de surprenant, étant donné l'accumulation des doubles liaisons ortho-quinoïdes dans la molécule.

Le comportement vis-à-vis de l'oxygène du diphénylindénofluorène, IV, et de son benzologue, XVI, a été étudié spécialement. Les résultats obtenus feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) C. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 280.

(2) W. SCHLENK et M. BRAUNS, *Ber.*, 48, 1915, p. 716; G. WITTIG et M. LÉO, *Ber.*, 64, 1931, p. 2395.

(3) C. H. WEIZMANN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

(4) J. PICCARD, *Helv. Chim. Acta*, 5, 1921, p. 147.

(5) Mesures de paramagnétisme effectuées par J. Uebersfeld, École Supérieure de Physique et Chimie, Paris.

(6) A. ÉTIENNE et A. LE BERRE, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 176.

GÉOLOGIE. — *Les dislocations de la série autochtone dans le bassin de La Brigue de Tende*. Note de M. **MARCEL LANTEAUME**, présentée par M. Paul Fallot.

Entre Fontan et Saint-Dalmas de Tende, la Roya a creusé sa gorge dans les schistes rouges du Permien, partie terminale de la couverture transgressive des gneiss du Massif de l'Argentera-Mercantour. Ce Permien s'enfonce vers le Sud, sous le Secondaire, dans lequel est encastrée la rivière en aval de Fontan. A l'Est de la Roya, le Permien supporte une série continue du Werfénien transgressif au Crétacé supérieur, puis du Lutétien supérieur au Flysch. Cette dernière formation qui atteint probablement l'Oligocène, s'étend largement vers l'Est et le Nord, constituant la zone des hauts sommets de la ligne frontière et, en partie, le versant italien. L'ensemble est soit vraiment autochtone, soit décollé selon son Trias basal.

Les levers effectués au 1/20 000e en 1954-1955, mettent en évidence dans le Flysch une série d'imbrications. J'y distinguerai des éléments à matériel crétacé et tertiaire, qui par leur faciès, sont à rapporter à l'autochtone, — je les considère comme parautochtones —, et des éléments franchement allochtones qui seront décrits ultérieurement.

1. L'AUTOCHTONE PROPREMENT DIT. — La série tertiaire débute par des niveaux conglomératiques et gréseux auxquels font suite des couches calcaréo-gréseuses à *N. aturicus* et à Orthophragmines datant le Lutétien supérieur. Puis viennent des marno-calcaires gréseux à *N. striatus*, lamellibranches et polypiers qui sont à rapporter au Bartonien. Les couches marno-calcaires sombres qui les surmontent ne fournissent, en lames minces, que des Globigérines à test épais; on peut leur attribuer un âge priabonien. La série se complète par du Flysch.

L'ensemble Lutétien-Bartonien provoque dans la topographie une barre, prolongeant vers le Sud celle qui a été décrite du bassin du Rio Freddo

au Mont Bergiorin [1]. Je l'ai suivie vers le Sud, depuis ce sommet jusqu'au Sud du Barcon de Marte. Sur cette distance, l'assise lutétienne et bartonienne subit des variations considérables de puissance et de faciès : son épaisseur évaluée à 10-15 m au Nord-Ouest des Cabanes de Nogare, atteint 100 m au Barcon de Marte. Du Nord vers le Sud, on passe d'une série sableuse admettant des bancs de grès à des calcaires détritiques bien lités. Le conglomérat à la base de ces formations est réduit à 4-5 m et comporte des galets de cristallin au pied de la cime 1059 (Nord-Ouest des Cabanes de Nogare). Il augmente d'épaisseur vers le Sud pour atteindre 15-20 m au droit de la cime de La Marte.

Cette série tertiaire autochtone dessine des synclinaux axés sensiblement Nord-Est-Sud-Ouest à Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest, orientation conforme à celle que l'on peut déceler dans les accidents affectant la série mésozoïque.

2. Les écailles parautochtones. — A Morignol (5 km au Nord-Est de La Brigue), le Flysch comporte deux imbrications superposées : celle du pont de Morignol et celle du Val de Coture. Elles sont formées par du Sénonien et du Nummulitique. La base sénonienne de la première chevauche, au pont même, le Flysch de la série en place. Le Crétacé de la seconde repose sur le Flysch de l'écaille de Morignol. Le Priabonien associé vers le haut au Lutétien de l'écaille du Val de Coture est laminé, réduit à 1 ou 2 m; il supporte le Flysch qui constitue le versant de Chambeuil. Des coupes Nord-Sud menées à l'Est et à l'Ouest de ces affleurements n'ont pu mettre en évidence, dans le Flysch, de contacts anormaux correspondant à ces imbrications qui paraissent avoir un caractère local.

Le Massif de La Marte se dresse 5 km au Sud-Est de La Brigue. La frontière en suit la ligne de crête, orientée Nord-Sud. La série en place règne au versant français. J'ai signalé précédemment [2] la répétition d'une série comportant du Crétacé et du Nummulitique dans le vallon du Mont Noir.

Mes observations complétées montrent :

a. Le chevauchement du vallon du Mont Noir. — Ce vallon, tronçon amont de celui de la Madone des Fontaines est barré vers 1250 m par une falaise orientée Nord-Ouest qui s'aligne entre les cotes 1433, sur la rive droite, et 1502 sur la rive gauche. Le bas de la falaise est formé par du Sénonien surmonté de Lutétien. Les couches plongent au Sud-Est. Le Lutétien dessine un synclinal déversé, allongé Nord-Est-Sud-Ouest. Le Lutétien de son flanc renversé supporte du Sénonien plongeant dans le lit du torrent de Sanson, et constituant jusque vers la courbe de niveau 1500 le versant oriental du Mont de Colle Ardente. Une série normale lui fait suite, comprenant du Lutétien, du Priabonien. Elle se raccorde sous le Flysch qui couronne la ligne de crête à celle qui affleure largement au revers

italien, en donnant lieu aux falaises de Réaldo et du Val du Boschet. Le Flysch noir, bien que situé en position stratigraphique normale est, dans le versant oriental du Mont de Colle Ardente, tectoniquement indépendant de son substratum priabonien et peut, localement, venir recouvrir les niveaux qui lui sont subordonnés. Ainsi, dans la région de 1502 il repose mécaniquement sur le Lutétien.

Le contact anormal qui jalonne la base du chevauchement du val du Mont Noir disparaît plus au Sud dans le versant occidental de la Tête de la Nave, qui est entièrement constitué par du Flysch. Le redoublement de ce Flysch n'a pu être observé, mais il est probable. En effet, au-delà, entre la cote 1923 et la caserne de La Marte, sur le revers italien, on note le chevauchement de la série crétacée et nummulitique du Val du Boschet sur des imbrications disjointes régnant dans le Flysch. Celles-ci apparaissent dans l'éperon coté 1779, et au versant occidental de La Marte, juste en contre-bas de la crête.

b. Les imbrications de l'éperon 1779 *et du sommet de La Marte.* — L'éperon 1779, au versant gauche du vallon du Mont Noir, est constitué par du Sénonien et du Lutétien plissé, dessinant un synclinal déversé au Sud-Ouest, surmonté par un anticlinal très aigu, déversé pareillement. Le Sénonien du flanc normal du synclinal est laminé. Il repose sur le Flysch de la série en place. L'anticlinal comporte à sa retombée orientale du Priabonien et du Flysch.

Dans la région du sommet 2136, on observe 500 m au Sud-Ouest de la Tête de la Nave, une répétition qui comprend au-dessus du Flysch : du Sénonien, des conglomérats et des couches gréseuses du Lutétien. Plus au Sud-Est, dans la falaise régnant en contre-bas de la cime 2136, une lame de Priabonien s'insinue dans le Flysch vers l'altitude de 2 000 m. Ces affleurements se raccordent sous le Flysch qui couronne La Marte, à une série comprenant du Crétacé et du Nummilitique qui apparaît au revers oriental, à hauteur de la route militaire française. Entre le Sénonien et les conglomérats lutétiens, comportant des galets cristallins, s'intercalent des niveaux à *Microcodium.* C'est sur ces différents niveaux, que la série crétacée et nummulitique du Val du Boschet vient reposer entre la cote 1923 et la caserne de La Marte, soit par son Lutétien, soit par son Priabonien.

Conclusions. — 1. Les séries chevauchantes se rattachent par leur faciès à celles de l'autochtone : mêmes marno-calcaires pélagiques sénoniens, présence de couches à *Microcodium.* La présence dans le conglomérat de base du Lutétien de galets cristallins ne s'oppose pas à cette attribution. J'en ai signalé ci-dessus dans le Lutétien en place des Cabanes de Nogare. De plus, on note dans les éléments des imbrications locales,

les mêmes variations de puissance et de faciès du Nord au Sud que dans l'autochtone.

2. La série en place a subi un écaillage de sa marge orientale. Le Flysch associé aux diverses imbrications est décollé de son substratum priabonien et tectoniquement indépendant. L'allongement des synclinaux et anticlinaux et les déversements observés indiquent une poussée vers le Sud-Ouest ou le Sud-Sud-Ouest. Tandis que, comme je l'ai signalé ci-dessus, les directions prévalentes dans l'autochtone indiquent une poussée vers l'Ouest-Nord-Ouest. Ces accidents s'harmonisent avec ceux décrits précédemment (1) dans la région de la Pie.

(1) P. FALLOT et M. LANTEAUME, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 586.
(2) M. LANTEAUME, *C. R. Coll. Bull. Géol. Fr.*, 1955 (sous presse).

GÉOLOGIE. — *Quelques remarques sur la genèse du gisement de fer ordovicien de Segré (Loire-Inférienre).* Note de Mlle **SIMONNE CAILLÈRE** et M. **FRANÇOIS KRAUT**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude du bassin ferrifère lorrain nous a amenés à considérer que les minerais de cette région sont dus essentiellement à une précipitation chimique d'éléments apportés du continent par les cours d'eau (1). Nous nous proposons de résumer, ici, les observations relatives au gîte de Segré qui font apparaître une certaine analogie entre la genèse de ce dépôt et ceux de Lorraine.

On exploite à Segré deux couches, A et B, dont la première est la plus récente. Elles sont intercalées dans les grès armoricains et séparées par un banc gréseux. Les schistes à calymènes recouvrent la couche A.

Le fer se trouve principalement sous forme d'oxydes, magnétite et hématite, reliés par un ciment très peu abondant.

Dans la couche A la magnétite prédomine, elle est en partie anisotrope. L'analyse chimique de plusieurs échantillons a mis en évidence un excès de Fe_2O_3 de l'ordre de 20 %, qui explique les anomalies optiques du minéral.

L'hématite est accessoire et fait même souvent défaut.

Les oxydes sont généralement cimentés par des minéraux phylliteux, chlorite d'un vert vif et micas. Il s'agit de la muscovite et d'un mica brun, peut-être la minguétite (2).

Le quartz n'existe qu'en quantités minimes dans la gangue, la sidérose est le seul carbonate reconnu en proportions notables.

Le minerai renferme de l'apatite. Le dosage du phosphore dans un échantillon a permis de calculer environ 3,5 % de ce minéral.

Si la composition minéralogique est essentiellement la même dans les deux couches, on note entre elles des différences d'ordre quantitatif. En particulier la couche B est plus siliceuse que la couche A, par contre la chlorite y devient rare. L'hématite abonde en beaux cristaux lamellaires. Nous avons aussi observé la maghémite, Fe_2O_3 cubique. La teneur en phosphore est à peu près la même que dans la couche supérieure. Tous ces minéraux se sont formés *in situ*, y compris le quartz qui en Lorraine est d'origine détritique.

A Segré la silice remplit les interstices des autres minéraux ou les englobe. Elle forme aussi avec la chlorite et la muscovite des groupements de lamelles parallèles entre elles et perpendiculaires aux faces des cristaux de magnétite. Dans ces deux cas le développement du quartz a été certainement tributaire des minéraux qu'il accompagne. Non moins instructifs sont l'orientation remarquable et le faciès aplati à limites rectilignes qu'il présente parfois. Toutes ces formes excluent une origine détritique.

Cette brève description montre que le minerai de Segré a une composition minéralogique quantitative différente de celle des minerais de Lorraine, où les silicates et les carbonates jouent un rôle important. Cependant, nous avons recueilli dans la couche A des échantillons à structure oolitique dont la gangue est formée par la chlorite et la sidérose. Leur composition et leur structure accusent, par conséquent, une analogie frappante avec les minerais magnétiques de l'Est.

Or, il faut admettre que les accidents carbonatés de Segré et les accidents magnétiques de Lorraine se sont formés dans les mêmes conditions que les couches qui les renferment, et il paraît justifié de comparer la genèse de ces gisements. Dans tous la précipitation chimique est le processus essentiel.

Comme dans les minerais lorrains, l'examen de la position mutuelle des constituants montre l'impossibilité de leur assigner à Segré un âge relatif. Le quartz englobe la magnétite, mais il est aussi englobé par elle, de sorte qu'on ne peut donner à l'un l'antériorité par rapport à l'autre. De plus, les associations en peigne qu'ils forment indiquent que du quartz et des silicates ont cristallisé simultanément. Enfin, dans les accidents magnétiques de Lorraine, les oxydes se développent à la fois dans les oolithes et en dehors d'elles; c'est également le cas à Segré. Le fait que les cristaux de magnétite soient ici plus nombreux, plus largement développés et les oolithes plus rares n'a pas une signification essentielle.

Un autre rapprochement d'ordre structural peut être fait entre les minerais des deux régions.

En Lorraine, les oolithes, lieu de concentration du fer, sont généralement entourées par les minéraux phylliteux, eux-mêmes suivis par les carbonates. En Anjou, la presque totalité du fer se trouve dans les cristaux de magnétite

Partant d'un tel cristal, on rencontre aussi les minéraux dans un certain ordre : d'abord le mica, puis la chlorite et enfin la silice.

On peut conclure, que malgré leur différence d'âge et en dépit d'une notable différence de composition minéralogique, les gîtes de fer de l'Anjou et de Lorraine se sont formés par des mécanismes comparables.

(1) S. Caillère et F. Kraut, *Mém. Muséum*, 4, fasc. 1, 1954, 175 pages.
(2) A. Lacroix, *Soc. fr. Min.*, 33, 1910, p. 270-273.

GÉOLOGIE. — *Sur un poudingue intercalé dans la couche de minerai de fer silurien d'Halouze* (Orne). Note de MM. **Henri Vincienne** et **Georges Courty**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Synclinal de Domfront-Mortain se bifurque en donnant une branche secondaire, qui comprend successivement le Synclinal de La Ferrière-aux-Étangs et le Synclinal d'Halouze. Ce dernier, constitué de formations siluriennes en discordance sur le Briovérien, est déversé vers le Nord-Est et interrompu de ce côté par un grand accident directionnel Nord-Ouest-Sud-Est. La mine d'Halouze est située au bord Sud-Ouest du Synclinal.

Une coupe caractéristique de la couche de minerai oolithique a été relevée au niveau tracé à 240 m de profondeur, dans l'avancement de la galerie en couche vers le Sud-Est, à 600 m environ au Sud-Est du travers-banc du puits principal. On y observe la couche, en dressant, avec 7 m d'épaisseur environ. Entre un toit de grès de quelques mètres précédant la formation des Schistes d'Angers et le mur gréseux représentant la formation des Grès armoricains, la couche de minerai comprend de mur à toit :

une zone rouge, oxydée (sidérose plus ou moins hématisée), mais assez quartzifère, moins riche en fer (37 % Fe);

une zone rouge oxydée riche (40 à 48 % Fe);

une zone noirâtre, peu oxydée, chargée de chlorite microscopique, associée à la sidérose (40 % Fe).

Dans certains quartiers de la mine, le minerai rouge quartzeux du sommet de la première zone passe latéralement à un faciès de poudingue. Le minerai de ce faciès est composé d'oolithes séparées par un ciment primitivement chloriteux qui s'est oxydé en grande partie en gœthite. Les enveloppes des oolithes sont également de gœthite, et les noyaux de celles-ci sont de sidérose et de quartz. Un lit de poudingue de quelques décimètres d'épaisseur s'isole au sein de la partie oolithique normale du minerai. Ce poudingue comporte de petits galets centimétriques, chemisés en général par une mince enveloppe de sidérose et entre lesquels on a du minerai normal. Les galets sont de plusieurs natures :

galets de quartz traversés souvent de microveinules de sidérose ou d'hématite;

galets d'un grès dolomitique à ciment argileux plus ou moins silicifié; la matière de ce ciment ressemble localement à une *gaize*; les grains de quartz de ce grès sont anguleux;

galets de dolomie très fine, souvent piquetée de pyrite ou de gœthite. Certains de ces galets sont remplis de quartz et constituent une brèche à ciment dolomitique, tandis que d'autres n'en renferment que quelques grains. D'autres encore, finement ponctués de gœthite, forment des esquilles allongées qui sont peut-être des restes organisés.

Tous les galets dolomitiques sont bourrés de restes de Spongiaires, la plupart du groupe des Lithistidés, souvent épigénisés en sidérose. On en observe aussi dans le minerai fin de la même zone, enveloppant les galets.

Dans les niveaux oolithiques (non conglomératiques) superposés, on rencontre quelques traces de Spongiaires analogues dans les noyaux des oolithes et dans le ciment du minerai. Ces Spongiaires encroûtent parfois les noyaux.

L'hypothèse d'une origine éloignée des galets est peu vraisemblable. Le Cambrien, qui peut renfermer des couches dolomitiques, notamment dans le Synclinal des Coëvrons, n'est connu qu'assez loin (environs d'Alençon). Des Spongiaires ne sont pas connus dans ces couches dolomitiques. Inversement, l'Infra-Cambrien ne montre pas de niveaux dolomitiques. D'autre part, les Spongiaires d'Halouze semblent avoir joué un rôle dans la formation de la couche de minerai et particulièrement des oolithes. Il semble que les éléments du poudingue dérivent de couches latérales à la couche de minerai et très peu antérieures, couches dolomitiques qui ne sont pas habituelles dans les formations du niveau des minerais de fer du pays.

De toute façon cette trouvaille ouvre des horizons nouveaux sur la stratigraphie du Silurien de Normandie et sur la formation des oolithes des couches ferrifères de la région, où les Spongiaires auraient pris une part importante.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur la synthèse des données gravimétriques et séismologiques concernant l'écorce terrestre.* Note de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. Pierre Lejay.

En faisant abstraction, lors des corrections isostatiques, de la « couche intermédiaire » mise en évidence par la Séismologie, on commet une erreur qui, faible en général, peut atteindre des valeurs importantes dans les régions de forts contrastes hypsométriques. Pour la calculer avec précision il faudrait des données sûres concernant la couche intermédiaire. Sans apporter des conclusions *ne varietur*, les résultats récemment présentés par B. Gutenberg [1] permettent une estimation d'ordre de grandeur;

ils sont réunis dans le tableau ci-dessous qui indique en kilomètres les épaisseurs des diverses couches pour trois zones : M, montagne d'altitude 3 000 m; L, littoral (altitude zéro); O, océan de profondeur 6 000 m.

Matériaux.	Densité.	M.	L.	O.
Eau................	1	0	0	6
Sédiments..........	2,5	1	1	1
Couche I...........	2,67	27	19	0
Couche II..........	2,98	25	10	4
Substratum.........	3,3	–	–	–

Ce schéma, conforme à l'équilibre isostatique, lève l'indétermination relative à la répartition des masses de compensation entre la couche I et la couche intermédiaire II; il n'est pas à l'abri de toute critique, car il résume des travaux dont la concordance n'est pas parfaite, notamment pour la région M ([2]). Nous nous en tiendrons donc aux seules régions océaniques et littorales. En comparant ce schéma à celui d'Airy 30 (profondeur littorale de compensation 30 km), le plus utilisé pour les corrections isostatiques, voici ce que l'on constate : omettre la couche intermédiaire, c'est négliger l'attraction qu'exerceraient des matériaux de densité 0,31 situés entre les cotes — 10 et — 20 km sous une zone littorale, et, ailleurs, l'attraction de masses équivalentes, mais autrement réparties en profondeur. En schématisant encore davantage, on a affaire à une couche mince de densité superficielle $3{,}1.10^5$ C. G. S. située à la cote — 24 km sous un littoral et à des profondeurs plus faibles sous les océans, par exemple à la cote — 8 km pour la région O. Le problème ne serait guère plus compliqué si l'on respectait les épaisseurs au lieu d'imaginer une telle condensation; mais pour le moment il ne saurait s'agir que d'évaluer un ordre de grandeur, et il sera temps de refaire le calcul lorsqu'on pourra lui donner des bases numériques vraiment précises.

Des formules dues au R. P. Lejay ([3]) permettent de traiter rapidement chaque cas particulier. Par exemple au-dessus d'une fosse marine allongée, à flancs verticaux, profonde de 6 km, bordée de chaque côté par des cotes nulles, la couche intermédiaire produit une anomalie positive qui, pour des fosses de faible largeur (une dizaine de kilomètres) peut dépasser 100 mgal. A un passage brusque de la région L à la région O correspond une anomalie positive de 50 mgal environ. A des hauts fonds allongés correspondent des anomalies négatives qui peuvent dépasser 60 mgal.

Il s'agit là de cas extrêmes. En appliquant la même méthode à un accident plus modeste et moins brusque, on trouve (littoral algérien) des anomalies positives pouvant atteindre 15 mgal d'amplitude pour un profil normal aux isobathes, avec un maximum (+ 10 mgal) quelques kilomètres au large.

D'une manière générale, *dans les zones de forts contrastes hypsométriques, il faut se garder d'interpréter les anomalies isostatiques avant d'avoir évalué l'ordre de grandeur de l'action de la couche intermédiaire.* Nous retrouvons, sous une forme précisée (grâce aux données les plus récentes de la Séismologie), une idée du R. P. Lejay ([4]). Nous confirmons aussi qu'il est prématuré d'avoir recours au « déséquilibre » comme explication de certaines anomalies isostatiques ([5]).

([1]) *Geophysical data implied in isostatic calculations*, Helsinki, 1955.

([2]) J. Coulomb, *La constitution physique de la Terre*, Paris, 1952, p. 80.

([3]) *Mesures de pesanteur exécutées dans le Sud de la France en 1940. Étude théorique de l'attraction des couches minces*, Paris, 1942.

([4]) *Etude gravimétrique des Iles Philippines*, Shangaï, 1939, p. 117.

([5]) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 283, 1954, p. 601.

OCÉANOGRAPHIE. — *Perturbations sous-marines et courants de turbidité du séisme d'Orléansville.* Note de MM. **Jacques Bourcart** et **Louis Glangeaud**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des répliques sous-marines du séisme principal d'Orléansville auraient provoqué des glissements sous-marins. Les courants de turbidité résultants ont mélangé des sédiments d'âges variés.

La rupture de plusieurs câbles sous-marins par le séisme d'Orléansville avait été précédemment attribuée à des courants de turbidité, accompagnée de glissements sous-marins et autres phénomènes dynamiques ([1]), ([2]), ([3]). Un courant de turbidité unique, tel que le conçoivent MM. Heezen et Ewing ([4]), ne suffit pas, en effet, à expliquer les nouvelles données dynamiques et sédimentologiques que nous avons réunies.

1° *Données morphologiques et dynamiques.* — Les points de rupture se répartissent sur une surface de 4 000 km² ayant grossièrement la forme d'un triangle dont les sommets seraient occupés par les trois points de rupture (A : câble 1932, Marseille-Oran), (B : Gibraltar-Malte, n° 3) et (C : Gibraltar-Malte, n° 4). Les ruptures A et B de la base du triangle ne peuvent avoir été causées par un unique courant de turbidité car celui-ci aurait dû progresser parallèlement à la côte sur 90 km. Dans ce cas, il aurait été arrêté par plusieurs des promontoires qui séparent les ravins sous-marins dessinés sur la carte de A. Rosfelder ([5]). La rupture A est à 50 km à l'Ouest des isoséistes de force V, d'après les courbes de J. Rothé ([3]). La secousse transmise au point A, à partir de l'épicentral principal, n'aurait pas suffi pour déclencher un courant de turbidité. Il paraît nécessaire que plusieurs foyers secondaires aient joué le long de la flexure continentale.

Les contours de la carte Rosfelder montrent que le glacis du socle continental est sculpté par de nombreux ravins sous-marins. Plus au large, ce que l'on appelle la « plaine abyssale » est, en réalité, accidentée par des reliefs de plus de 100 m qui auraient certainement causé la division en plusieurs lobes d'un courant de turbidité unique, s'il avait pu se produire entre les points A, B et C.

Les heures de rupture des câbles anglais (Gibraltar-Malte, n°s 3, 4 et 5) ont été déterminées avec précision; mais on ne connaît pas l'heure de rupture des câbles français, sans trafic nocturne. Il n'est donc pas possible, avec seulement deux points, d'établir la courbe des vitesses d'un courant de turbidité, ni de lui attribuer une allure exponentielle.

A ces objections propres au séisme d'Orléansville, s'ajoutent celles qui ont été présentées par R. Kullenberg ([6]) sur la dynamique de ces courants sous-marins, le calcul de leurs vitesses et leur capacité de rupture loin des côtes.

2° *Études sédimentologiques.* — Nous avons étudié les échantillons de fond transmis par le service des câbles sous-marins. Ils sont compris entre les coordonnées (latitude 36° 34′ N et longitudes 00° 16′ E et 00° 28′ E) pour les échantillons n°s 1, 2, 3, 4 et 9 et les coordonnées (36° 34′ N et 36° 42′ N-00° 30′ E et 00° 40′ E) pour l'échantillon n° 7.

L'échantillon n° 4 présente deux associations de Foraminifères benthiques déterminées par M. Magné. Les *faciès profonds* y sont représentés par *Cassidulina*, *Bolivina*, Buliminidés. Les *éléments littoraux* comprennent des Bryozoaires et des débris de Mollusques avec *Elphidium*, *Rotalia Beccarii*, Milioles. D'après M. Magné, les *Globotruncana*, Gumbelines, Globigérines et Globigérinelles proviennent vraisemblablement du Sénonien du Tell, les *Globorotalia acuta* et *angulata* du Paléocène de la même région. Le Néogène serait représenté par *Globorotalia* cf. *Mayeri*, *Rotalia Beccarii*, *Lenticulina*, *Globigerinoides triloba*, *Globigerina bulloides*. Les Foraminifères récents ou actuels des échantillons n°s 1, 2, 3, 7 et 9, ont leurs loges remplies par des substances variées (pyrite, silice, glauconie plus ou moins oxydé). Ces remplissages et degrés d'oxydation différents correspondent, d'après les études de l'un d'entre nous (J. B.), à des différences des conditions océanographiques (durée d'enfouissement, etc.).

Les fractions grossières de ces échantillons ne peuvent, en outre, avoir été déposées normalement à des profondeurs de l'ordre de 2 500 m. Une partie de ces éléments provenait vraisemblablement de la région côtière. Dans l'échantillon n° 4, les grains ont un aspect éolien. Dans les échantillons n°s 1, 2 et 4, il existe des fragments volcaniques provenant du remaniement de couches d'âge néogène. Le prélèvement n° 9 contient un galet de 3 cm de diamètre constitué par un microgrès à patine verte. Sa structure est celle des quartzites existant dans les flyschs crétacé

et éocène de la région littorale. La patine est probablement due à une imprégnation secondaire de glauconie. La drague n° 6 du service des câbles a ramené une vase contenant des débris de coquillages, de petits graviers et des blocs anguleux formée de vase durcie nettement distincte de la vase actuelle. Cette vase ancienne, de couleur différente, se brisait avec des arêtes vives.

Tous les faits que nous venons d'énumérer montrent que plusieurs phénomènes sous-marins ont été déclenchés par le séisme d'Orléansville. En accord avec M. Rothé, nous pensons que le long de la flexure continentale, entre les points A et B, il a pu se produire des *relais sous-marins* du paroxysme du 9 septembre 1954 de 1 h 04 mn. Ces foyers sous-marins ont pu alors déclencher des *glissements* (collapse et même chevauchements), non seulement de dépôts quaternaires et actuels, mais de terrains plus anciens d'âge tertiaire et secondaire. Ces phénomènes seraient à l'origine de *plusieurs courants de turbidité* sensiblement synchroniques. Ceux-ci seraient descendus le long de cañons sous-marins distincts et auraient érodé des dépôts plus ou moins consolidés.

La rupture du câble Gibraltar-Malte, n° 4 s'est produite plus de 5 h après le paroxysme principal d'Orléansville et à 130 km de l'épicentre. Elle peut avoir été provoquée par une réplique sous-marine tardive, aussi bien que par un courant de turbidité. En effet, on a enregistré ([3]), sur la côte, plus de 350 répliques sismiques au cours du mois de novembre 1954. De plus, le câble n° 4 suit une région à forte anomalie gravimétrique positive (plus de 75 mgal) dont le déséquilibre isostatique peut être aussi grand que celui de la région côtière.

([1]) J. Bourcart, *Bull. Soc. Géol. France*, (5), 8, 1938, p. 393-474; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 738; J. Bourcart et L. Glangeaud, *Bull. Soc. Géol. France*, (6), 4, 1954, p. 751-772.

([2]) L. Glangeaud, *Geol. Rundschau*, 1955, p. 181-195, 6 fig.; L. Glangeaud et J. Rothé, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1829; L. Glangeaud et autres, *Bull. Soc. géol. France*, (6), 5, 1955, p. 267-277.

([3]) J. Rothé, *La Nature*, 3.237, janvier 1955, p. 1-9.

([4]) B. C. Heezen, D. B. Ericson et M. Ewing, *Deep-Sea Research*, 1, n° 4, 1954, p. 193-202.

([5]) *Publ. Serv. Carte géol. Algérie*, n° 5, 1954, p. 57-106, 6 fig., 1 planche.

([6]) *Deep-Sea Research*, 1, n° 4, 1954, p. 203-211.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le pouvoir antirhizogène d'un sel d'ammonium quaternaire, chlorhydrate de diisobutyle.* Note de M. **Jean Lys**, présentée par M. Roger Heim.

Le chlorhydrate de diisobutyle (ou *p*-tertiaire oxyle) phénoxyéthoxyl-éthyldiméthylbenzylammonium, ou hyamine est un sel d'ammonium qua-

ternaire à longue chaîne carbonée. Très soluble dans l'eau, l'alcool et la glycérine, il possède comme nous l'avons précédemment montré, une activité anticryptogamique particulièrement efficace vis-à-vis des solutions aqueuses d'extraits végétaux et sans influence pour les recherches ultérieures de leurs glucides.

Comme d'autre part cette substance possède aussi un grand pouvoir mouillant, nous nous sommes demandé si elle n'exercerait pas une influence sur la germination, le développement et la croissance des racines. Sans entrer dans le détail des expériences dont nous donnons ici le résultat, il ressort que ce sel offre aussi un pouvoir antirhizogène, proportionnel à sa concentration. Les observations portent sur des germinations de blé et sur des mises en végétation de bulbes d'*Allium cepa*.

Les germinations de caryopses de blé ont été préparées avec de l'hyamine en solution aqueuse à 1 %, répartie à raison de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1 cm^3 pour 10 cm^3 d'eau. Un lot témoin ne recevait que de l'eau. On constate alors que l'hyamine à 2/10 000e retarde légèrement la germination, sans l'arrêter complètement, puis, au fur et à mesure que la concentration augmente, elle entrave progressivement le développement des racines. Celui-ci est complètement inhibé par la concentration de 1/1000e qui cependant n'empêche pas les premiers stades de transformations internes du caryopse.

L'influence inhibitrice exercée sur les racines entraîne le dépérissement progressif des feuilles qui, selon la concentration en hyamine, se développent de manière plus ou moins anormale; le dépérissement devient total en présence de 8/10 000e ou plus d'hyamine.

Pour les bulbes d'oignon les concentrations utilisées s'échelonnent de 1/10 000e à 1/40 000e. Des témoins sont mis en culture sur l'eau pure. Ces expériences ont été conduites pendant deux mois. L'apparition des racines est nulle en présence de 1/10 000e d'hyamine, elle se manifeste à partir de 1/16 000e, mais la croissance et la vitalité des feuilles se trouve ralentie et elle l'est d'autant moins que la concentration de la solution est plus faible. Une dose de 1/40 000e semble n'avoir d'effet ni sur la formation, ni sur le développement des racines et des feuilles dont l'aspect extérieur reste presque identique à celui du témoin.

A l'occasion de ces expériences nous avons pu confirmer nos observations sur le pouvoir antiseptique de l'hyamine.

Celle-ci, même à faible concentration, arrête donc nettement, pour le blé et l'oignon, le développement des racines et corrélativement provoque l'atrophie progressive des feuilles. Le pouvoir antirhizogène de l'hyamine semble donc bien marqué.

HISTOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la culture du tissu cambial des* Carpinus Betulus *L.*, Populus Tremula *L.* et Quercus sessiliflora *Sm.* Note de M. **Fernand Barnoud**, présentée par M. René Souèges.

Avec le tissu cambial de trois arbres on a pu obtenir des souches âgées actuellement d'environ deux ans et dont le développement se poursuit. L'addition de lait de coco au milieu de culture stimule fortement la croissance des tissus de Charme, assez peu celle des tissus de Tremble, pas du tout celle des tissus de Chêne.

On n'a enregistré jusqu'ici qu'un assez petit nombre de succès dans la culture indéfinie des tissus d'arbres. Nous avons fait diverses tentatives dans cette voie. Les meilleurs résultats nous ont été donnés par le Lilas (1). Trois autres arbres nous ont aussi permis d'obtenir les résultats que nous allons exposer.

1. *Carpinus Betulus* L. — A partir d'explantats prélevés en juin 1954 nous avons pu obtenir une souche qui est actuellement âgée de 21 mois et a subi huit repiquages.

Le milieu de base utilisé est constitué par du Knop modifié selon Nobécourt, glucosé à 2 % et gélosé à 1,2 %. A ce milieu de base, on ajoute : acide indol-β-acétique 1 mg/l et les éléments vitaminiques suivants : aneurine, 1 mg/l; pantothénate de Ca, 1 mg/l; méso-inositol, 100 mg/l (milieu A).

Sur ce milieu, les cultures se présentent sous forme de colonies globuleuses, friables, de couleur brunâtre. Ce tissu est constitué par des cellules parenchymateuses groupées en nodules dont le diamètre moyen est d'environ 1 mm. Ces nodules sont formés au centre par un noyau de cellules cohérentes, sphériques ou ovoïdes, de petite taille, alors que la périphérie est constituée de cellules disjointes de grande taille, très allongées. Cette structure très particulière rappelle celle des tissus d'Orme cultivés par Jacquiot (2). La croissance est lente. En trois mois, il se forme dans les meilleures conditions une masse d'environ 1 cm de diamètre. Une de ces colonies a formé une tige feuillée au cinquième passage, mais il n'est jamais apparu de racines.

En vue d'améliorer la croissance, à partir du mois de janvier 1955, une partie des cultures entretenues jusque-là sur le milieu A a été portée sur un milieu contenant du lait de coco : milieu de base additionné de 0,1 mg/l d'acide indol-acétique et de 15 % de lait de coco (milieu B). Dès le deuxième passage sur ce milieu, la croissance s'est très nettement accélérée et elle est restée très vigoureuse depuis 14 mois.

Les tissus très fortement stimulés perdent leur consistance, deviennent spongieux. Les parties jeunes, en croissance active au contact du milieu, prennent un aspect ambré à brunâtre; les parties plus anciennes brunissent fortement, La constitution anatomique reste la même : cellules parenchymateuses groupées en petits nodules avec cellules géantes à la périphérie. L'ensemble n'a aucune cohérence.

2. *Populus Tremula* L. — Quelques souches isolées en juin 1954 ont pu être entretenues jusqu'ici sur le milieu A, mais n'ont présenté qu'une faible prolifération. La structure de ce tissu est identique à celle décrite pour le Charme, mais les colonies, globuleuses, présentent une coloration jaunâtre accusée et n'ont aucune consistance.

Pensant stimuler leur croissance, nous avons porté, à partir du mois de janvier 1955, une partie des cultures sur le milieu B décrit plus haut. La croissance a été améliorée mais reste toutefois relativement lente. Nous n'avons donc pas obtenu pour ces tissus la même activation que dans le cas précédent.

3. *Quercus sessiliflora* Sm. — A partir d'explantats prélevés en février 1954, nous avons pu obtenir une souche qui est actuellement âgée de 2 ans et a subi huit repiquages sur le milieu A.

Ces tissus sont compacts, de consistance très dure, fortement teintés en brun par des tanins. Ils présentent une croissance très lente. Du point de vue microscopique, ils sont constitués par un parenchyme homogène, formé de cellules de petite taille contenant de nombreux grains d'amidon. On peut observer çà et là des fragments d'assises génératrices au contact desquels s'élaborent des cellules ligneuses.

L'apport du lait de coco dans la proportion de 10, 20 ou 30 % à partir de janvier 1955 s'est révélé totalement inefficace. Ces tissus paraissent donc insensibles à son action stimulante dans les conditions expérimentales décrites. Des études sont en cours pour préciser si cette insensibilité est un phénomène général propre à ces tissus ou si elle peut être levée par l'apport de substances de croissance autres que l'acide indol-acétique.

En résumé, nous avons réussi la culture prolongée de tissus de Charme, Tremble et Chêne, mais la culture du tissu cambial de ces trois espèces reste difficile même en présence de vitamines habituellement utilisées pour la culture des tissus d'arbres. L'action stimulante du lait de coco s'est révélée très inégale dans les trois cas. Des expériences ultérieures préciseront dans quelles conditions la culture de ces tissus peut être améliorée.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2008.
(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 557.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Système enzymatique des organes reproducteurs des* Fucus, *action des rayons* γ. Note de Mme **Cécile Sosa-Bourdouil**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Étude du système nucléase-phosphatase des oosphères et des anthéorzoïdes de *Fucus vesiculosus L.* A poids sec égal les organes mâles sont plus actifs que les organes femelles. Essai de caractérisation du système par destruction partielle des fonctions enzymatiques par les rayons γ.

Nous avons entrepris l'étude de la dégradation enzymatique des acides nucléiques à l'aide des fructifications desséchées de *Fucus vesiculosus* L.

Le matériel récolté à Roscoff suivant une technique antérieurement décrite [1] est placé sous vide et conservé à 4°. Les essais sont effectués à l'aide de la poudre totale d'organes mise en présence de solutions diluées de substrat. Le mélange est maintenu à 37° pendant des temps variables et les actions enzymatiques arrêtées au bout de ces temps par une solution précipitante de 1,5 g d'acétate d'uranium dans 100 cm³ d'acide trichloracétique à 10 % (suivant Kunitz).

Les produits de digestion passent dans le filtrat et l'on dose l'augmentation de phosphore avant et après minéralisation par la réaction de Briggs, Doisy et Bell, l'augmentation des sucres par la méthode à l'orcinol pour l'acide ribonucléique, et la méthode de Dische pour l'acide désoxyribonucléique.

Pour mesurer la dépolymérisation de l'acide désoxyribonucléique nous avons essayé la méthode au vert de méthyle proposée par Kurnick. Dans le cas des organes femelles du *Fucus*, il y a stabilisation de la couleur par des constituants de la plante, ce qui élimine l'emploi de cette technique.

Les substrats sont extraits de la levure pour l'acide ribonucléique et du thymus de veau pour l'acide désoxyribonucléique. On a déterminé préalablement l'acide précipitable par l'acétate d'uranium et ses caractéristiques (teneur en phosphore, en sucre, bases puriques et pyrimidiques).

Le taux de produit transformé à 37° est mesuré après un temps allant de 1 à 24 h. Les essais de courte durée ne sont guère praticables à cause de la faible activité du matériel. En augmentant la quantité de plante par rapport au substrat on peut limiter les essais à 3 h; mais, dans ce cas, on ne se trouve pas toujours dans des limites strictes de proportionnalité. Cependant les comparaisons restent valables. Nous donnons ici quelques-uns des résultats exprimés en pour-cent de substrat :

Poudre de *Fucus* pour 1 cm³ d'acide ribonucléique à 0,35 %, pH 5,6 :

♂	0,5 cg	8,1	♀	1 cg	2,7
	1 cg	18,2		2 cg	8,0

Sur une autre préparation on a trouvé pour 1 cm^3 d'acide ribonucléique à 0,70 %, pH 6 :

♂ 1 cg	1 h.....	6,15	♀ 3 cg	1 h.......	3,4
	3 h.....	17,0		3 h.......	5,3

En ce qui concerne l'acide désoxyribonucléique, les valeurs trouvées sont plus faibles (1 cm^3 à 0,7 %; pH 6) :

♂ 2 cg	1 h.....	4,0	♀ 3 cg	1 h.......	3,9
	3 h.....	7,2		3 h.......	4,5

A poids sec égal les organes mâles sont plus actifs que les organes femelles.

Si l'on établit un rapport arbitraire entre les actions nucléasiques (R et D) et phosphatasique (P) sur le pourcentage de substrat transformé en 3 h par la même quantité d'organes secs, on rend sensible à première vue les différences des deux systèmes :

	$\frac{R}{D}$.	$\frac{R}{P}$.	$\frac{D}{P}$.
♂.................	2,4	4,1	1,7
♀.................	1,2	1,6	1,3

Plusieurs enzymes collaborent à la dégradation des acides nucléiques par le *Fucus* et l'action dépolymérisante semble liée chez cette plante à celle des phosphatases en particulier, comme le montre l'évolution dn rapport entre le phosphore minéral relativement au phosphore organique dans le filtrat. Par exemple, en ce qui concerne la dégradation de l'acide ribonucléique pour les organes mâles, le quart environ du phosphore passé en solution après 3 h à 37° se trouve à l'état minéral. Le dosage des sucres dans le filtrat montre un accroissement dès la première heure en même temps que celui du phosphore total.

L'action des oosphères sur l'acide désoxyribonucléique provoque une augmentation de phosphore total dans le filtrat dès la première heure, alors que la réaction de Dische n'est pas encore apparente; au bout de 3 h elle est peu sensible et devient mesurable au bout de 6 h.

L'activité phosphatasique a été déterminée par l'action du matériel sur le β-glycérophosphate de sodium à 1 %, pH 6,8. Après arrêt de l'action enzymatique par l'acide trichloracétique à 10 % nous avons mesuré l'augmentation de phosphore minéral du filtrat (pour-cent de substrat) :

	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	6 h.
2 cg ♂............	1,5	3,9	4,1	6,0	10,7
3 cg ♀............	0,9	2,1	3,3	4,0	6,5

D'autre part, nous avons pu constater une action de ces organes sur les pyrophosphates et les métaphosphates.

Action des rayons γ du cobalt. — L'action des radiations ionisantes sur les enzymes est connue dans ses effets bien que le mécanisme n'en soit pas élucidé. Les recherches *in vivo* sont relatives à un matériel en équilibre dynamique avec l'eau. Les recherches *in vitro* portent sur les enzymes purifiées soumises aux radiations soit à l'état sec, soit à l'état hydraté. Dans ce dernier cas, il a été vu que l'eau peut être activée et donner naissance à des actions secondaires. La spécificité de la réaction sur l'enzyme est plus grande en l'absence d'eau et se rapporte à la grosseur de la molécule; d'après Lea et Pollard il y a un rapport entre l'énergie d'inactivation de la fonction enzymatique et la taille de la molécule et par là, avec le poids moléculaire de l'enzyme; il devrait être possible de caractériser ainsi les enzymes dans un matériel complexe sans qu'il soit indispensable de les purifier.

Les poudres de *Fucus* sont transvasées dans des tubes Pyrex soumis à un vide de 1 mm de mercure pendant 15 min. Les tubes fermés à la lampe ont été soumis à une source de cobalt ^{60}Co à l'Institut du Radium par Mlle Deysine et M. Bonét-Maury pendant 3, 5, 8 jours. L'activité émise est environ de 2.10^3 R/min. Nous avons calculé la dose totale au bout des temps indiqués. Les essais enzymatiques sont effectués dans les conditions précédemment décrites.

		Fucus ♂ pour 1 cm³.		*Fucus* ♀
Acide ribonucléique (3 h, 37°)	Initial........1 cg	9,1	2 cg	8,18
	8 jours...........	3,4		2,3
Acide désoxyribonucléique (3 h, 37°)	Initial........2 cg	6,6	3 cg	4,6
	8 jours...........	1,8		1,7
β-Glycérophosphate (6 h, 37°)	Initial...........	11,5		6,3
	8 jours...........	1,85		1,19

On a noté le rapport n/n_0 de l'activité après irradiation comparée à l'activité initiale. Les valeurs trouvées paraissent fonction de la dose suivant une loi logarithmique. Nous poursuivons nos essais afin d'obtenir une plus grande précision.

En présence d'eau, on constate une diminution assez rapide de l'activité enzymatique en fonction du temps. Si l'on fait agir le rayonnement γ sur le matériel hydraté, la diminution par rapport au témoin hydraté est relativement plus faible que pour le matériel sec. Il semble dans ces conditions qu'il intervient un effet protecteur de certains constituants du *Fucus*.

(1) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 160.

PHYSIOLOGIE. — *Mécanisme de l'action antithyroïdienne de l'extrait de thymus de Bezssonoff et Comsa.* Note de M. **Jean Comsa**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'extrait de thymus de Bezssonoff et Comsa active, par un effet cocatalytique, la dégradation de la thyroxine par la pulpe de foie de cobaye.

Il a pu être montré précédemment ([1]) qu'un cobaye ayant reçu en même temps de l'extrait de thymus de Bezssonoff et Comsa et de thyroxine se comportait comme s'il n'avait rien reçu du tout. On devait donc se demander si le thymus n'intervient pas dans l'inactivation de la thyroxine à la périphérie ([2]).

Expérience. — On prépare les mélanges suivants :

Mélange I :

Pulpe de foie de cobaye	8 cm³
Edestine	4 g
Solution de phosphate disodique (M/15)	44 cm³
Eau bidistillée Q. S.	100 cm³

Il est ajouté à ce mélange :

α. de la D. L. thyroxine de manière à apporter 0,2 μg d'iode par centimètre cube de mélange ;

β. de l'extrait de thymus « BC 34 » à raison de 0,3 à 1,8 μg par centimètre cube.

Le mélange complet est incubé à 38° pendant 30 mn. Au bout de ce délai, l'iode lié aux protéines est dosé d'après la méthode de A. C. Chaney ([3]).

Des contre-épreuves sont faites avec :

Mélange II. — Édestine-thyroxine-thymus sans foie ;

Mélange III. — Foie-édestine-thyroxine-thymus où le foie a été bouilli préalablement.

Le résultat de ces déterminations est résumé dans ce qui suit :

Thymus (μg/cm³).	Taux d'iode lié aux protéines dans Mélange I.	II.	III.
0	0,150	0,184	0,210
0,3	0,078	–	–
0,6	0,054	0,191	0,200
0,9	0,041	–	–
1,2	0,029	0,185	0,185
1,5	0,010		
1,8	0	0,198	0,205

En présence de pulpe de foie frais, l'extrait de thymus de Bezssonoff et Comsa accélère donc d'une façon mesurable la disparition de l'iode lié aux protéines du milieu.

Ceci ne se produit ni en l'absence de foie, ni en présence de foie bouilli. Le principe actif du thymus semble donc agir comme cocatalyseur d'une substance thermolabile présente dans le foie.

La quantité de thymus nécessaire pour obtenir en 30 mn la disparition complète de l'iode lié aux protéines a été dans cette expérience égale à 3,16 unités-cobaye ([1]) par microgramme de thyroxine.

Des expériences semblables avec d'autres extraits de thymus ont montré que cette quantité était de

3,33	unités-cobaye pour	BC 35″.
3,25	» »	BC 37″.
3,75	» »	BC 38″.
4,25	» »	BC 39″.

La parallèle entre d'une part l'action antithyroïdienne [base de l'épreuve de titration de Comsa ([1])] et d'autre part l'action accélérante de la désintégration de la thyroxine est suffisante pour permettre de conclure :

L'extrait de thymus de Bezssonoff et Cosma est antithyroïdien, car c'est un cocatalyseur de la dégradation de la thyroxine.

([1]) J. Comsa, *Comptes rendus*, 238, 1949, p. 2061.

([2]) La bibliographie du sujet a été donnée dans : J. Comsa, *Les antithyroïdiens biologiques*, Doin, Paris, 1953.

([3]) *Indust. Engin. chem. Anal. Edit.*, 134, 1940, p. 193.

PHYSIOLOGIE. — *Actions locale et générale du sérum antiréticulaire sur la diffusion intradermique du bleu trypan.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, M[lle] **Liliane Catinot** et M[me] **Muguette Leval**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

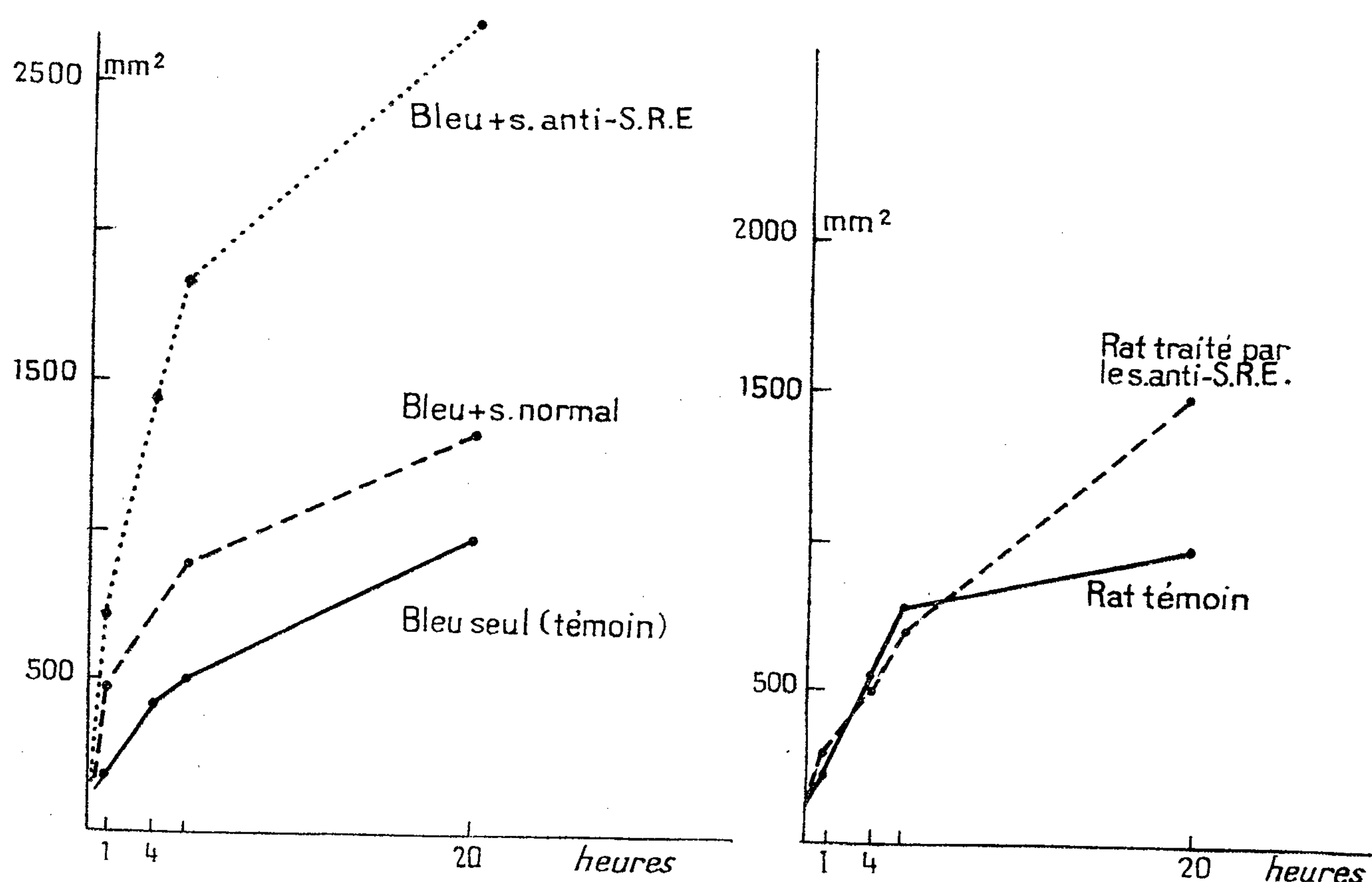
Le sérum antiréticulaire augmente la diffusion intradermique du bleu trypan. Cette action se manifeste aussi bien localement en injectant dans le derme un mélange de colorant et de sérum qu'en préparant l'animal avec le sérum préalablement à l'injection du bleu.

Le sérum antiréticulaire augmente considérablement la diffusion du bleu trypan dans le derme. Rappelons d'abord que Metchnikoff (1904) avait eu l'idée d'exalter ou de bloquer la phagocytose avec des doses, faibles ou fortes selon le cas, d'un sérum cytotoxique spécifique. Cette exaltation d'une fonction cellulaire a été réalisée effectivement par Bogomoletz (1938) avec le sérum antiréticulaire. De tous les effets attribués à ce sérum, il reste bien démontré qu'il active la cicatrisation des plaies cutanées ([1]), ([2]), ([3]) la réparation des fractures osseuses ([4]), ([5]) et la culture des tissus ou des fibroblastes ([6]). L'un de nous a confirmé avec F. Zajdela ([7]) et avec

G. Velley [8] cette action du sérum sur la cicatrisation des plaies expérimentales de la Souris et du Rat. Dans ces expériences, le sérum est injecté par voie intramusculaire au cours de la cicatrisation, et il s'agit d'une action *générale* du sérum.

Or, la diffusion intradermique du bleu trypan vient mettre en évidence une action *locale*, directe et immédiate, de ce sérum [9].

1. On sait que des substances diverses (extraits testiculaires, extraits de tumeurs, venins, cultures microbiennes), groupées par F. Duran-Reynals [10] sous le nom de « facteurs de diffusion », augmentent la diffusion des colorants vitaux. Notre technique consiste à injecter, dans le



Courbe I. — Action *locale* du sérum antiréticulaire sur la diffusion intradermique du bleu trypan. Le sérum est injecté en mélange avec le colorant. *En ordonnée*, la surface de la tache colorée en millimètres carrés; *en abscisse*, les heures écoulées après l'injection.

Courbe II. — Comparaison de la diffusion du bleu trypan chez un animal témoin et chez un animal ayant subi un traitement par le sérum *a*. S. R. E. pendant la période précédant l'injection du colorant.

derme de rats pesant entre 210 et 240 g, 0,1 cm³ du mélange, à volume égal, d'une solution à 1 % de bleu trypan et d'un soluté de NaCl à 7 ‰. Chez ces témoins qui reçoivent ainsi du colorant pur, le colorant diffuse rapidement dans le derme au cours des premières heures consécutives à l'injection. Cette diffusion fait intervenir plusieurs facteurs : la viscosité de la substance fondamentale conjonctive — viscosité qui règle la vitesse de diffusion du colorant — et son adsorption progressive sur les éléments qu'il rencontre au cours de sa diffusion. La tache circulaire, dont le dia-

mètre peut être mesuré facilement, se stabilise vers la vingtième heure et persiste, sans changement notable, pendant plusieurs jours. Notons encore que cette diffusion est caractérisée par une régularité et une constance remarquables pour un lot d'animaux de poids comparables, si bien que la technique se prête favorablement à l'étude des facteurs de diffusion.

Si l'on mélange, avant l'injection, le bleu avec du sérum frais de Lapin normal, on ne constate qu'une très faible augmentation — 5 % environ — de la diffusion. Or, si l'on répète l'expérience en remplaçant le sérum normal par le sérum antiréticulaire, on constate une augmentation considérable (courbe I) qui concerne à la fois la vitesse de la diffusion et le diamètre de la surface occupée par le colorant. Cette action du sérum est si rapide qu'elle exclut toute action générale, et il est remarquable de pouvoir attribuer ainsi au sérum antiréticulaire une action locale intéressant directement le tissu conjonctif.

2. L'expérience peut être répétée en s'adressant à l'action générale du sérum sur l'organisme. Le Rat est préparé, pendant six jours, par des injections intramusculaires quotidiennes de doses faibles de sérum antiréticulaire. Le septième jour, l'animal subit l'injection intradermique du colorant pur. La courbe II montre, là encore, une augmentation de la diffusion chez l'animal préparé par le sérum. Mais, dans cette action qui intéresse l'organisme entier, la diffusion est moins augmentée que dans l'action locale du sérum.

3. Si l'on opère d'abord l'injection intradermique du colorant et que l'on entreprenne, après un délai de 24 h, un traitement continu par le sérum, ce traitement n'apporte aucune modification à la surface colorée qui reste stabilisée, le bleu trypan étant, dès ce moment, adsorbé et fixé.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) B. E. Lingberg, *Amer. Rev. Soviet. Med.*, 1, 1943, p. 124.

(2) W. M. Malisoff et S. T. Gardner, *J. Tenn. Acad. Sc.*, 26, 1951, p. 89.

(3) M. Maltz, P. M. Spain et N. Molomut, *J. Immunol.*, 60, 1948, p. 313.

(4) R. Strauss, M. Horwitz, D. H. Levinthal, A. L. Cohen et M. Runjavac, *J. Immunol.*, 54, 1946, p. 163.

(5) M. Schneider, H. D. Gilian, C. M. Pomerat, A. Ormsby, G. W. N. Eggers et W. H. Ainswork, *Texas Rep. Biol. Med.*, 8, 1950, p. 3.

(6) E. Lasfargues et A. Delaunay, *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 909.

(7) *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 53.

(8) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 462.

(9) Rappelons que ce sérum est obtenu par la préparation du Lapin avec une série d'injections d'organes broyés appartenant au système réticulo-endothélial (moelle osseuse, ganglions cervicaux, rate et thymus).

(10) *Ann. Inst. Pasteur*, 57, 1936, p. 597.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Le complexe oculo-ocellaire et le comportement spatio-cinétique chez* Blattella germanica. Note de M. **Michel Goustard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le comportement phototropique, outre un rôle directeur, la lumière possède un rôle excitateur. Dans le comportement phototropique de *Blattella germanica*, les deux types de déterminismes peuvent être dissociés, par suite des modalités du parcours spatial : l'Insecte photonégatif, après avoir présenté une taxie négative peut progresser dans un gradient d'éclairement croissant selon un type de comportement qui rappelle une clinocinèse. L'objet de cette Note est de préciser, dans cette seconde phase du comportement, le rôle fonctionnel des yeux et des ocelles.

Afin d'étudier l'influence de la stimulation des yeux et des ocelles sur le comportement spatio-cinétique de la Blatte, j'utilise un dispositif expérimental constitué d'une allée rectiligne de 35 cm de long, perpendiculairement à laquelle des allées rectilignes de 7 cm chacune sont disposées face à face et à égale distance les unes des autres; l'ensemble est éclairé par une lampe de 200 W placée à 25 cm de hauteur et de telle façon que la région située à gauche de l'allée soit proportionnellement moins éclairée que la région qui lui fait vis-à-vis, à droite de l'allée.

L'exclusion des ocelles par vernissage entraîne une augmentation moyenne de la vitesse de locomotion de 8 % par rapport aux témoins; l'exclusion des yeux détermine une diminution de la vitesse de 4 %; et l'exclusion simultanée des yeux et des ocelles, une diminution de 4 %.

Dans le comportement spatio-cinétique, on sait que l'espace parcouru est fonction de l'intensité de la photostimulation [1]. L'exclusion des ocelles entraîne par rapport aux témoins, une diminution du parcours de l'ordre de 16 %; l'exclusion des yeux une diminution de 8 %; l'exclusion des yeux et des ocelles une diminution de 21 %.

Alors que les deux types de réactions précédentes sont déterminées par l'intensité de la photostimulation, la réaction d'orientation par rapport à la direction des rayons est en relation avec l'intensité relative des éclairements : quelle que soit l'intensité lumineuse, la proportion des trajets dans les régions relativement moins éclairées par rapport aux trajets dans les régions les plus éclairées est constante. Pour le groupe des témoins, elle est de 46 %. Cependant dans le cas de l'exclusion des ocelles, elle est de 50 %; de 17 % pour les yeux vernis.

Ces expériences mettent en évidence le déterminisme différent de l'excitation des yeux et des ocelles dans les trois types de réactions : 1° la réaction d'orientation à la direction des rayons dépend essentiellement des yeux;

2° la vitesse de locomotion dépend de l'excitation des yeux, dont le rôle dynamogénique a été mis en évidence chez la Blatte par Brecher ([2]); cependant l'excitation des deux groupes de récepteurs est complexe : tout se passe comme si la réaction de vitesse était caractérisée par un équilibre entre l'excitation des yeux et des ocelles; 3° alors que les ocelles ne jouent aucun rôle dans l'appréciation des éclairements relatifs, leur rôle fonctionnel apparaît dans la vitesse de parcours : l'exclusion des ocelles entraîne une augmentation de la vitesse, et une diminution du nombre de trajets ; cette différence tient ([3]) au jeu de l'excitation extra-oculaire qui intervient de façon distincte dans les deux types de réactions; 4° on peut constater, enfin, que l'exclusion des yeux et des ocelles affecte moins la vitesse en amplitude que la réaction spatio-cinétique, et cette dernière beaucoup moins que la réaction à l'orientation des rayons.

L'analyse du rôle fonctionnel des yeux et des ocelles permet de préciser le caractère spécifique de ces organes dans les trois types de réactions : les yeux sont des organes dynamogéniques et sensibles à la répartition relative des éclairements; les ocelles ont une fonction antagoniste de celle des yeux dans la vitesse, et dans la réaction spatiale leur excitation est en relation avec l'excitation extra-oculaire. La mise en évidence du déterminisme différent de l'excitation des yeux et des ocelles dans les trois types de réaction a une incidence particulière sur la méthodologie du phototropisme.

([1]) *J. Psych. Norm. Pathol.*, 1951, p. 547-555.
([2]) *Z. Vergl. Physiol.*, 10, 1929, p. 495-526.
([3]) *Physiol. Comparata* (en cours de publication).

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'action lutéotrophique des œstrogènes chez la Lapine.* Note de MM. **Marc Klein** et **Ernest Gagnière**, présentée par M. Robert Courrier.

Des œstrogènes, administrés chez la Lapine dès le début d'une phase lutéinique, exercent une action lutéotrophique manifeste en maintenant les corps jaunes au maximum de leur développement morphologique, bien au-delà de leur durée fonctionnelle normale, avec des réactions très particulières des cornes utérines.

Au cours de recherches, déjà anciennes, sur les relations utéro-ovariennes pendant la grossesse, M. Klein ([1]) a trouvé que l'administration d'œstrogènes maintient les corps jaunes arrivés au terme de leur activité fonctionnelle. M. Klein et G. Mayer ([2]) ont montré par la suite que des femelles recevant des œstrogènes, acceptent le mâle, en dépit de la présence de corps jaunes florides. On peut obtenir ainsi ([3]), moyennant certaines précautions expé-

rimentales, la surimplantation d'embryons à une gestation déjà en cours, mais la première grossesse sombre, phénomène qui est peut-être dû à une rupture d'équilibre endocrinien au moment où la nouvelle génération de corps jaunes prend le relais de la première qui involue. Dans le but d'obtenir l'évolution simultanée des deux gestations, nous avons pensé qu'il était opportun d'administrer de façon précoce et continue de faibles doses d'œstrogènes dès les premiers stades de la première gravidité. Si le but escompté n'a pas été atteint, nous avons cependant abouti à des résultats qu'il nous paraît intéressant de signaler.

Des Lapines en rut sont mises au mâle normal et l'acceptent à plusieurs reprises. Chez une douzaine d'animaux, nous commençons l'administration des œstrogènes dès le rapprochement sexuel, à raison de 200 unités internationales par jour, sous forme de benzoate d'œstradiol en injections intramusculaires. Les durées d'injection varient de 18 à 40 jours, les animaux étant soumis périodiquement à des laparatomies exploratrices, afin de vérifier l'état des ovaires et celui des cornes utérines. Un premier résultat mérite d'être souligné : aucune des femelles ainsi traitées n'était gestante; cependant, l'administration précoce d'œstrogènes n'a interférée en rien avec la rupture folliculaire ni avec le développement des corps jaunes.

Déjà à l'inspection macroscopique des ovaires, les corps jaunes apparaissent volumineux et se signalent par une vascularisation très intense. Les ovaires, débités en coupes sériées, contiennent des parenchymes lutéiniques formés de cellules volumineuses, au protoplasme intensément éosinophile avec des noyaux ronds et vésiculeux. Le réseau capillaire est considérablement développé et la périphérie des corps jaunes est cernée par des vaisseaux dont l'état de dilatation extrême est manifeste. Les images observées répondent à celles d'un corps jaune au maximum de son développement tel qu'on l'observe au 8ᵉ jour après le rapprochement sexuel; aucune implantation n'ayant eu lieu, les corps jaunes auraient, en l'absence d'œstrogènes administrés, involué comme corps jaunes de pseudogrossesse, aux environs du 15ᵉ jour après la rupture folliculaire. Dans un certain nombre de cas, nous avons sensiblement réduit la dose d'œstrogènes et il est apparu que la dose minimale active se meut aux environs de 50 unités internationales par jour, puisque à de telles doses on voit parfois les premiers signes d'involution du parenchyme lutéinique. Alors que, dans nos recherches antérieures, nous avions commencé à injecter des œstrogènes à la veille de la régression de l'activité fonctionnelle des corps jaunes, dans la présente série expérimentale, les injections commencées dès avant la rupture folliculaire ont permis aux corps jaunes d'atteindre le maximum de développement morphologique et fonctionnel, et les ont maintenus à ce stade pendant des durées allant jusqu'à 40 jours. Les

autres tissus ovariens conservent toute leur intégrité morphologique, autant la glande interstitielle que l'appareil folliculaire. On observe des follicules de De Graaf de taille variable, sans signes de dégénérescence, et dans les zones corticales de l'ovaire une néogenèse intense de follicules primordiaux. L'ensemble de tout l'ovaire, dans toutes les plages de ses divers tissus spécialisés, est caractérisé par une hyperhémie intense.

Dans le cadre de cette Note, nous ne pouvons décrire la réponse des organes réactionnels de l'ovaire qui à son tour soulève de nouveaux problèmes. Malgré la conjonction d'œstrogènes avec des corps jaunes florides, nous n'avons observé dans aucun cas et à aucun stade de l'expérience, de bordures syncytiales au niveau de la muqueuse utérine. L'absence du syncytium est peut-être une des raisons de l'échec de la gestation dans ce groupe expérimental. D'autre part, nous avons observé un résultat fort paradoxal : dans un certain nombre de cas, la dentelle endométrale de Bouin et Ancel a été maintenue complètement développée, jusqu'au-delà du 30e jour; dans d'autres cas, dans des circonstances expérimentales identiques, l'endomètre ainsi que le myomètre ont présenté des apoplexies étendues, avec réactions périvasculaires, telles qu'elles avaient été décrites par R. Courrier et R. Kehl, il y a déjà 25 ans [4]. Ces réponses paradoxales de la muqueuse utérine seront analysées dans une autre publication.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, **130**, 1939, p. 929 et 931.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, **140**, 1946, p. 308 et 310; *ibid.*, **140**, 1946, p. 601; *C. R. Assoc. Anat.*, **35**, 1948, p. 198.
(3) G. MAYER et M. KLEIN, *C. R. Soc. Biol.*, **140**, 1946, p. 1011.
(4) *C. R. Assoc. Anat.*, **26**, 1931, p. 144.

EMBRYOLOGIE. — *Réduction du vert Janus* B *par les larves de l'oursin* Paracentrotus lividus *animalisées par les ions zinc*. Note de M. **ROGER LALLIER**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La réduction du vert Janus B est étudiée et comparée dans les larves animalisées par les ions zinc et dans les blastulas avancées, normales de l'oursin *Paracentrotus lividus*. Dans les larves animalisées, la réduction est plus rapide que chez les larves normales. Elle progresse à partir du pôle animal vers le pôle végétatif.

Les modifications expérimentales de la détermination embryonnaire chez les Échinodermes s'expriment morphologiquement soit par une extension des territoires ectodermiques (animalisation), soit par une évolution inverse de ces territoires (végétativisation).

Au cours de travaux antérieurs [1], [2], nous avons mis en évidence les effets animalisants des ions zinc. La grande efficacité du traitement

par les ions zinc permet d'obtenir l'animalisation à la fois très intense et très homogène de l'ensemble des embryons traités. Nous examinons ici, les gradients de réduction de ces embryons animalisés en les comparant à ceux observés dans les embryons normaux. Ces gradients sont mis en évidence en suivant en anaérobiose les changements de coloration des embryons de *Paracentrotus lividus* préalablement colorés vitalement par le vert Janus B. La coloration initiale bleu grisâtre des embryons se transforme progressivement en une coloration rouge clair qui disparaît à son tour lorsque la réduction du vert Janus est complète.

Les embryons animalisés sont obtenus en mettant les œufs aussitôt après la fécondation dans une solution de chlorure de zinc à 1/25 000e. Après 20 h de ce traitement, ils sont lavés à l'eau de mer. Ce sont des blastulas sphériques, hyperciliées, avec un épaississement apical très agrandi. L'archentéron et les spicules manquent. Le degré d'extension de la touffe ciliée apicale correspond au type 3/4 selon la classification de Hörstadius ([3]).

Les blastulas animalisées et les blastulas avancées témoins provenant d'une même femelle sont laissées pendant 30 mn dans une solution à 1/200 000e de vert Janus B, puis elles sont lavées à l'eau de mer. Leur coloration est bleu grisâtre. La réduction du colorant s'effectue en anaérobiose dans la petite cavité constituée au centre d'un anneau épais de vaseline formé sur une lame pour préparation microscopique. On dépose dans cette cavité une goutte d'eau de mer contenant environ 200 embryons animalisés et témoins. On la referme ensuite avec une lamelle de verre pressée doucement sur l'anneau de vaseline. Aucune bulle d'air ne doit rester dans la cavité centrale après cette opération. La réduction est d'autant plus rapide que le nombre d'embryons enfermés dans la cavité est plus élevé.

Dans les blastulas animalisées, les premiers changements de coloration apparaissent au pôle animal, dans l'épaississement ectodermique apical; la coloration devient violette puis rouge. Ce virage s'étend progressivement latéralement en direction du pôle végétatif, dernière région de l'embryon à se colorer en rouge.

Dans les blastulas avancées témoins, le virage de la coloration au violet puis au rouge se fait d'abord au pôle végétatif, puis s'étend ensuite vers le pôle animal. Lorsque la coloration violette atteint un niveau situé sensiblement à l'équateur de l'embryon, une zone étroite localisée au pôle animal vire à son tour au violet puis au rouge, constituant ainsi un second centre de réduction. Finalement, l'embryon tout entier se colore en rouge.

L'observation d'embryons animalisés et témoins dans une même chambre à réduction montre que la réduction commence beaucoup plus tôt chez les embryons animalisés. En voici un exemple : après 30 mn, le virage au

rouge est complet chez toutes les blastulas animalisées. Chez les embryons témoins, après 35 mn, le virage commence seulement au pôle végétatif. On remarque également que le virage s'effectue sensiblement en même temps chez tous les embryons animalisés. Au contraire, les embryons normaux présentent à cet égard des différences individuelles considérables. C'est ainsi que l'on observe côte à côte dans une même chambre à réduction, des blastulas témoins ayant achevé leur virage tandis que chez d'autres, celui-ci commence seulement au pôle végétatif. De petites différences existent cependant chez les embryons animalisés, mais elles sont peu sensibles et exigent pour être mises en évidence un établissement très lent de l'anaérobiose, ce que l'on obtient aisément en mettant peu d'embryons dans la chambre à réduction.

Les gradients de réduction observés dans les embryons animalisés et témoins correspondent à ceux décrits par Hörstadius ([4]), ([5]). La plus grande rapidité de la réduction chez les embryons animalisés par les ions zinc est à rapprocher des observations de Hörstadius sur les embryons animalisés par la trypsine.

L'activité réductrice apparaît d'abord dans les régions où l'activité morphogénétique est la plus intense. Chez la blastula normale, cette région coïncide d'abord avec le pôle végétatif où se fera l'invagination de l'archentéron. Un second centre de réduction apparaît au pôle animal où se formera la plaque apicale. L'activité réductrice prélude ainsi aux signes visibles de l'activité morphogénétique. Elle s'amplifiera ensuite lorsque les structures différenciées deviendront fonctionnelles. Ces observations permettent de rendre compte de la réduction plus rapide du vert Janus B dans les larves animalisées. En effet, ces larves diffèrent des larves normales tant par leur structure que par leur capacité d'évolution ultérieure. Chez les embryons animalisés, la tendance végétative ne s'exprime que par quelques cellules mésenchymateuses d'ailleurs incapables de former des spicules. Les tendances ectodermiques au contraire s'expriment au maximum, mais toute l'évolution ultérieure de l'embryon est supprimée.

Les embryons animalisés sont stabilisés à ce stade. Au contraire, la blastula avancée normale a devant elle une longue évolution morphologique au cours de laquelle elle se transformera successivement en gastrula puis en pluteus. La larve normale atteint donc plus tard que la larve animalisée sa différenciation complète. Les systèmes enzymatiques responsables de la réduction du vert Janus B entrant ainsi en fonction progressivement au fur et à mesure des besoins énergétiques de la larve, on conçoit que les différences d'état de différenciation entre les larves animalisées et les larves normales puissent rendre compte de la plus grande rapidité de réduction observée dans les larves animalisées.

(1) R. Lallier, *Exp. Cell Research*, **8**, 1955, p. 230-231.
(2) R. Lallier, *Arch. Biol.*, **66**, 1955, p. 75-102.
(3) S. Hörstadius, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, **14**, 1935, p. 251-429.
(4) S. Hörstadius, *J. Exp. Zool.*, **120**, 1952, p. 421-436.
(5) S. Hörstadius, *J. Exp. Zool.*, **129**, 1955, p. 249-256.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le retournement expérimental de l'œuf dans l'utérus et sa repercussion sur l'orientation de l'embryon, chez le Pigeon.* Note de MM. **Pierre Vintemberger** et **Jean Clavert**, présentée par M. Robert Courrier.

Étant donné que, dans nos expériences les plus précoces réalisées chez le Pigeon, lorsque nous retournons l'œuf dans l'utérus, les chalazes sont déjà formées, on ne peut considérer que notre intervention n'entraîne pas le retournement du jaune, et sur cette base, rejeter les conclusions que nous avons tirées des résultats de ces expériences.

Nous avons fait connaître les résultats que nous avons obtenus, chez la Pigeonne, en retournant l'œuf dans la cavité utérine, de façon à y inverser son orientation (1). Nous rappelons que, chaque fois que cette intervention a été réalisée avant la 21e heure du séjour de l'œuf dans l'utérus (dont la durée moyenne est de 36 h chez le Pigeon), elle a entraîné l'inversion de l'orientation de l'embryon. De ce résultat, nous avons conclu, qu'au moment de notre intervention, l'orientation de l'embryon n'était pas encore fixée. Ce qui revient à dire, qu'à ce stade de l'évolution de l'œuf, le plan de symétrie bilatérale n'est pas encore déterminé.

On pourrait objecter que, avant la formation des chalazes, le jaune ne tourne pas en même temps que l'œuf, quand on inverse expérimentalement la position de celui-ci dans l'utérus.

Nous sommes les premiers à reconnaître que si, dans ces expériences où nous retournons l'œuf dans l'utérus, nous ne retournions pas en même temps le jaune, notre conclusion ne serait pas fondée. Dans ce cas, en effet, notre intervention ne pourrait pas avoir d'action sur l'embryon, puisqu'elle n'aurait pas modifié l'orientation du jaune dans la cavité utérine; et l'inversion de l'orientation de l'embryon observée ne serait qu'apparente et due à la seule rotation de la coquille autour du jaune immobile.

L'objection sus-mentionnée pourrait à la rigueur être valable si nos expériences de retournement de l'œuf dans l'utérus avaient été réalisées avant la formation des chalazes. Or la figure ci-contre (2) montre que, même lors des plus précoces de ces expériences, celles réalisées 13 h *après la pénétration de l'œuf dans l'utérus, les chalazes sont déjà entièrement constituées.*

Connaissant l'existence de ces liens, qui amarrent le jaune aux enveloppes, on ne peut mettre en doute que le retournement de l'œuf n'entraîne celui

du jaune ([2]). Notre intervention ne modifie donc pas les rapports du jaune avec la coquille. Mais elle a obligatoirement pour effet, en retournant l'œuf globalement, de renverser le sens du mouvement de rotation autour du jaune, que l'utérus imprime aux enveloppes de l'œuf. Mouvement qui, dans notre conception du déterminisme de la symétrie bilatérale chez les Oiseaux, est le facteur déterminant de l'orientation de l'embryon, le sens de ce mouvement conditionnant le sens queue-tête de l'axe embryonnaire. L'inversion du sens de rotation des enveloppes, qui résulte de notre intervention, doit donc automatiquement entraîner l'inversion de l'orientation de l'embryon, tant que celle-ci n'est pas fixée. Et c'est bien là le résultat constant que nous avons obtenu, à la suite de toutes nos expériences de retournement réalisées, chez le Pigeon, avant la 21e heure du séjour de l'œuf dans l'utérus.

Ce renversement du sens de son mouvement de rotation, que notre intervention impose ainsi à l'œuf, est d'ailleurs *enregistré par les chalazes*. Celles-ci, lorsqu'on les examine après la formation de l'embryon, sont, en effet, enroulées en sens inverse du sens normal à une de leurs extrémités, enroulées dans le sens normal, mais plus lâchement, à leur autre extrémité, et plus ou moins complètement déroulées dans leur segment moyen.

Conclusion. — Le fait que les chalazes existent lorsque nous réalisons nos expériences les plus précoces de retournement de l'œuf, chez le Pigeon, et les modifications qu'elles présentent ultérieurement, mettent hors de doute que notre intervention entraîne également le retournement du jaune. Lorsque cette intervention provoque l'inversion de l'orientation de l'embryon (ce qui a toujours eu lieu, lorsque, chez la Pigeonne, nous l'avons réalisé avant la 21e heure du séjour de l'œuf dans l'utérus), il s'agit donc bien d'inversion réelle et non d'inversion apparente. Le changement d'orientation ainsi imposé expérimentalement à l'embryon montre, comme nous en avons tiré la conclusion, que, chez les Oiseaux, durant la première moitié du séjour de l'œuf dans l'utérus, le plan de symétrie bilatérale n'est pas encore déterminé.

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 1038.

([2]) Ce dont nous apportons la démonstration directe en retournant un œuf dont le jaune a été marqué préalablement. Voir *Comptes rendus*, **242**, 1956 (à paraître).

([3]) Voir J. Clavert et P. Vitemberger, *Comptes rendus*, **242**, 1956 (à paraître).

ANATOMIE COMPARÉE. — *Histogénèse d'un tissu corné.*

Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Les tissus cornés, chez les Mammifères, présentent des aspects variés, qui correspondent à des constitutions anatomiques diverses. Parmi les

organes cornés dont l'ontogénèse soit connue, citons surtout les ongles des Singes et de l'Homme.

La présente étude se rapporte aux « CORNULES INCISIVES » DES LÉPORIDÉS (*Lepus* et *Oryctolagus*). Mentionnées, ici, pour la première fois, ces formations buccales, au nombre de quatre, sont, à l'âge adulte, situées symétriquement, du côté externe de la petite incisive supérieure, d'une part, de l'incisive inférieure unique, d'autre part. En continuité avec la muqueuse gingivale, elles affectent la forme de courtes unicuspides mousses, cornées dans leur partie libre (*fig.* A). Au moment de l'occlusion, les « cornules » supérieure et inférieure du même côté viennent au contact : elles jouent certainement un rôle dans la mastication.

Nous examinerons le développement du tissu corné de ces formations chez le fœtus et le jeune, puis sa morphologie chez l'adulte.

I. Le FŒTUS de Lièvre (*Lepus europaeus* Pallas) possède une « cornule » inférieure, ébauche de celle de l'adulte, dont la forme est très différente : elle constitue une *plaque* ovale, à grand axe oblique de dehors en dedans et d'arrière en avant, située sur le bord alvéolaire, juste en arrière de l'emplacement de la future incisive. Peu avant la naissance, cette plaque forme saillie et elle est pigmentée en noirâtre, comme la face externe des lèvres.

Des coupes minces frontales de la « plaque cornée » d'un fœtus avancé montrent la présence d'une MUQUEUSE dont l'*épithélium* externe, simple et kératinisé (*fig.* B, 1), est, cependant, stratifié en quelques points. Le *chorion*, épais presque partout, est hérissé de papilles recouvertes par l'épithélium; il est formé de tissu conjonctif lâche et, sur les coupes, de nombreux « systèmes tubulaires » sont disposés en séries parallèles, à l'intérieur des larges mailles du chorion. On observe les stades suivants (*fig.* B) :

1° Il se constitue, d'abord, un « tube épithélial interne » de faible diamètre, très pigmenté, contenant des cellules également pigmentées; ensuite, ce tube s'entoure lui-même d'un « tube épithélial externe » kératinisé et une substance fluide est sécrétée entre les deux tubes cellulaires par les cellules du tube interne (*fig.* B, 2).

2° Les cellules du tube externe se multiplient et deviennent plus élevées, avec un noyau bien visible, volumineux. La sécrétion « précornée » provient, alors, de l'un et l'autre tubes cellulaires.

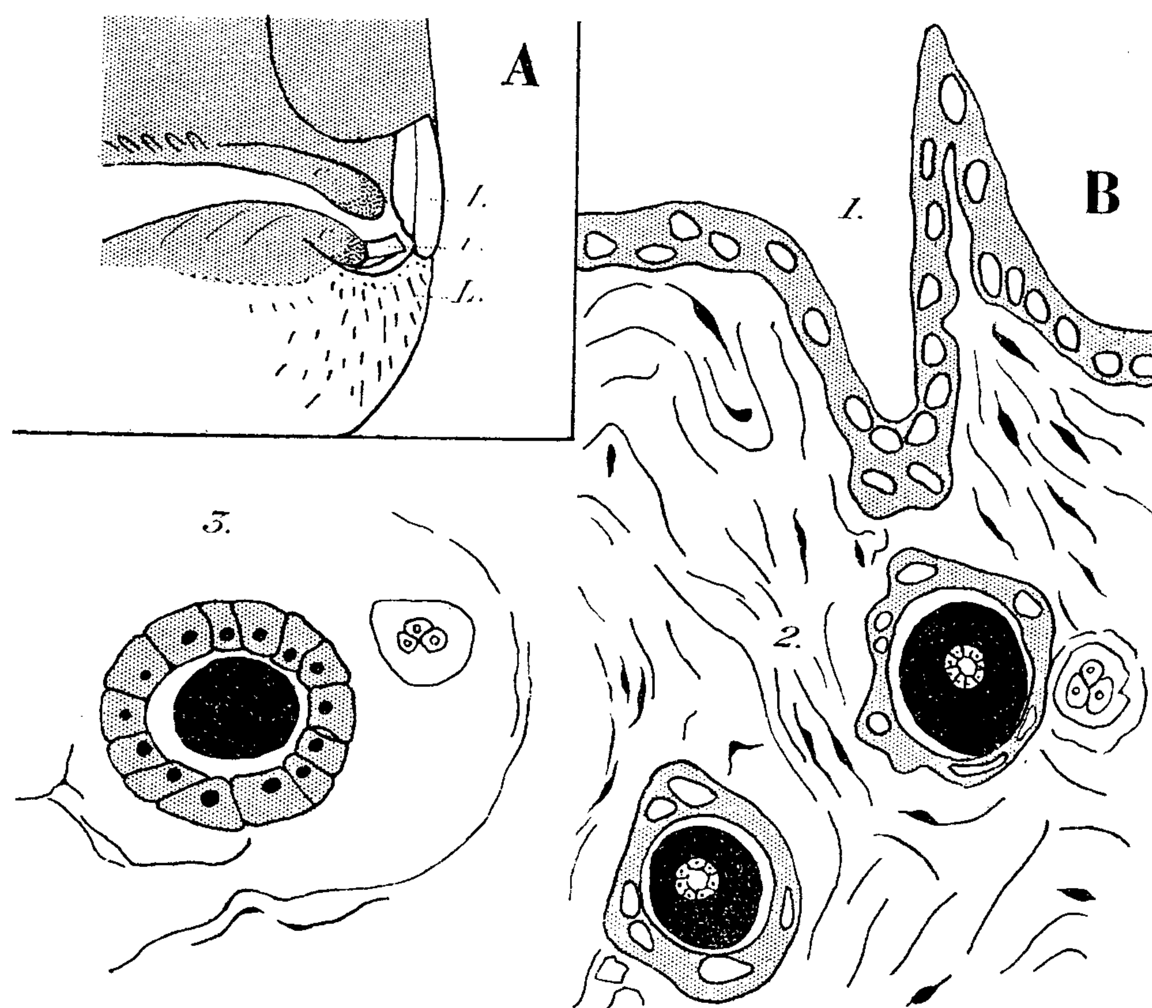
3° Le tube interne diminue de diamètre, puis disparaît; la sécrétion « précornée », due seulement aux cellules épithéliales externes, se fait de plus en plus abondante (*fig.* B, 3).

4° Autour du tube épithélial externe, alors stratifié et redevenu kératinisé, les cellules du tissu conjonctif se disposent concentriquement.

Ces « systèmes tubulaires » se développent un peu comme les organes

pileux et établissent, en quelque manière, une transition entre deux productions cornées : la corne et le poil.

Le chorion, qui comporte quelques glandes, repose sur l'aponévrose d'une COUCHE MUSCULAIRE.



Lièvre (*Lepus europaeus* Pallas). Don de M. D. Fraguglione.

A. Vue latérale droite de la région antérieure des mâchoires d'un ADULTE (la lèvre supérieure a été relevée). — *c*, « Cornules incisives » (supérieure et inférieure) : *I*, Grande incisive supérieure ; *i*, Incisive inférieure ; *L*, Lèvre inférieure. Schéma un peu grossi.

B. « Plaque cornée » inférieure d'un FOETUS avancé. Coupe frontale de la muqueuse dans sa région superficielle. — 1. Épithélium externe ; 2. « Tube épithélial interne » et « tube épithélial externe » d'un « système tubulaire » ; entre les deux tubes : « sécrétion précornée », en noir ; 3. Les cellules du « tube externe » sont devenues sécrétantes, le « tube interne » s'est effacé, la sécrétion « précornée » est abondante. — 400 fois grandeur naturelle environ. — Dessin schématique fait au Laboratoire de Médecine du Collège de France (Professeur Oberling et Docteur Rouiller).

II. Le Lapin (*Oryctolagus cuniculus* L.) NOUVEAU-NÉ présente une cornule supérieure saillante et allongée, comme celle de l'adulte. A son niveau, des coupes minces antéro-postérieures montrent que l'épithélium de la muqueuse n'est plus visible. Le chorion, épais, borde l'organe : il est formé, en coupe, de polygones « paracornés » à cinq ou six côtés, au contact les uns des autres : à leur intérieur, on distingue l'emplacement de cellules disparues. Dans la région profonde du chorion, les polygones sont centrés par un vaisseau ou du tissu conjonctif. En surface, du côté buccal, les polyèdres desquamment alors que, vers le palais, le tissu paracorné forme une masse indivise, où se voit encore l'emplacement de quelques cellules.

Polyèdres paracornés et tissu paracorné compact reposent sur une mince couche de chorion normal, elle-même au contact d'un faisceau de fibres musculaires qui forme l'axe de la cornule.

La constitution histologique de la cornule du nouveau-né implique qu'à un stade antérieur : 1° tubes et cylindres précornés, fluides, ont traversé leur gaine épithéliale externe, puis, 2° par compression réciproque et solidification, ils ont pris la forme de polyèdres qui, par endroits, se sont, ensuite, effacés.

III. Des coupes minces antéro-postérieures de la cornule incisive inférieure d'un Lièvre ADULTE révèlent que l'épithélium n'est plus visible, de même que chez le Lapin nouveau-né. En surface, le chorion présente une couche paracornée [1] indivise, sauf en quelques endroits, où les polyèdres se distinguent encore. Cette couche possède, sur la *face supérieure* de la cornule, des bourgeons nombreux vers l'intérieur et contient des cellules disséminées, qui deviennent abondantes au niveau des bourgeons au contact du chorion sous-jacent; celui-ci repose sur une masse de tissu conjonctif lâche. Sur la *face inférieure* de la cornule, la couche paracornée est appliquée sur l'aponévrose d'un faisceau musculaire très développé. Chez les Léporidés, jeunes et adultes, les cornules incisives sont donc douées de mouvements propres.

Oldfield Thomas, en 1890, a décrit les « cornules » buccales d'un Mammifère étrange, l'*Ornithorhynchus*, mais ces organes, transitoires, précèdent l'éruption de dents rudimentaires; de plus, par leur structure histologique, ils ne ressemblent nullement aux « cornules incisives » des Léporidés.

Conclusions. — La substance « paracornée » des « cornules incisives » des Léporidés se constitue à l'intérieur du chorion de la muqueuse gingivale, au niveau des « systèmes tubulaires ». Elle résulte d'une sécrétion des cellules du « tube épithélial interne », puis du « tube épithélial externe »

Par leur histogénèse, ces cornules s'éloignent donc des ongles humains, formations ectodermiques situées au-dessus du derme et dont l'évolution a été bien décrite. Par contre, elles ne sont peut-être pas sans analogie avec les sabots des Solipèdes et les onglons des Ruminants, dont les premiers stades du développement sont peu connus.

(1) En raison des nombreuses cellules qu'il contient, le tissu résistant des « cornules » de l'adulte est, bien plutôt, un tissu « paracorné » qu'un tissu corné.

ZOOLOGIE. — *Observations sur le flagelle de l'antenne des Isopodes. Le mode de multiplication des articles du flagelle de* Ligia italica *et d'*Idotea viridis. *Comparaison.* Note (*) de M. **Jean Matsakis**, transmise par M. Albert Vandel.

Une augmentation du nombre d'articles flagellaires de l'antenne s'observe chez de très nombreux Isopodes aquatiques, mais leur mode de multiplication n'est pas toujours le même. Ainsi, chez l'Aselle, la multiplication suit un mode compliqué, assez particulier, que Racovitza (1925) a étudié

en se fondant sur les détails morphologiques. Chez les *Idoteidæ* les auteurs admettent une bipartition continuelle de l'article basal. Chez les Isopodes terrestres l'antenne est relativement réduite et le nombre d'articles du flagelle est de 2 à 4 chez la plupart d'entre eux; ce n'est que chez les *Ligiidæ*, famille qui se trouve à la base de la principale lignée des Oniscoïdes (Vandel, 1943) [1] que le flagelle antennaire possède de nombreux articles : 20 à 25 chez les adultes de grande taille de *Ligia italica*. Chez les Oniscoïdes supérieurs il n'y a pratiquement pas de multiplication : la « phase de multiplication » coïncide exactement avec l'étape larvaire du développement qui est aussi une phase de multiplication particulièrement intense chez *Ligia*, ainsi que nous l'avons montré [2]. A cette « phase de multiplication » fait suite une seconde étape pendant laquelle l'accroissement en *longueur* des articles individuels de *Ligia* prédomine sur leur multiplication. Ces observations permettent de passer des Oniscoïdes supérieurs aux *Ligiidæ*, la famille la plus primitive, et d'englober tous ces Isopodes dans un même type, au point de vue des phases essentielles du développement de leur flagelle. Nous consacrerons ultérieurement une analyse aux variations dans l'accroissement en *longueur* des articles du flagelle chez les Oniscoïdes supérieurs; pour l'instant ce sont les phénomènes de *multiplication* qui seuls nous occuperont.

Nous avons utilisé une technique graphique simple [3] pour préciser la façon dont se multiplient les articles d'*Idotea viridis* et de *Ligia italica*. Résumons les observations et les données que nous possédons à ce sujet.

1. *Mode de multiplication* [4]. — *a.* chez *Ligia* la multiplication se présente comme un phénomène continu et obéissant aux mêmes relations d'allométrie au cours des trois premiers stades postembryonnaires; *b.* chez cette espèce on observe une bipartition de certains articles qui se produit à des niveaux *différents* du flagelle : la bipartition est fonction des dimensions atteintes par un article donné mais également de sa position par rapport à la base du flagelle; nous avons pu ainsi observer successivement une bipartition du premier article, du quatrième, du premier encore et du quatrième, le nombre d'articles passant de 4 à 8 au cours de l'étape larvaire. Chez *Idotea* par contre, le seul mode de multiplication est la bipartition de l'article basal exclusivement; *c.* chez les deux types la bipartition de l'article basal se produit à un niveau qui devient lentement de plus en plus distal; *d.* chez les deux types également les articles croissent d'autant plus vite qu'ils se trouvent plus près de la base du flagelle.

2. *Phases de multiplication.* — Chez *Idotea* la multiplication des articles se poursuit sans aucun ralentissement après l'étape larvaire, tandis que chez *Ligia*, après cette étape, la multiplication se ralentit, la bipartition des articles distaux devient rare : les articles augmentent surtout en longueur.

3. *Dimensions et croissance du flagelle entier.* — A la fin du développe-

ment embryonnaire le flagelle est relativement long chez *Ligia* : sa longueur chez les néonates est de l'ordre de 23 % par rapport à la taille; chez les néonates d'*Idotea* elle est d'environ 14 %. Dans la suite du développement le flagelle présente une allométrie majorante par rapport à la taille, avec un coefficient α supérieur pour *Idotea*.

On pourrait se demander si les deux types examinés, — les deux modes de multiplication notamment —, ne dériveraient pas l'un de l'autre.

Une dérivation directe nous paraît difficile à admettre et elle semble exclue dans le sens type Idotée → type Ligie. Il est admis que les Isopodes terrestres dérivent des Isopodes marins, mais les caractéristiques du flagelle peuvent s'ajouter à ceux mentionnés par Vandel (1943) et qui tendent à écarter les Valvifères de la lignée à laquelle se rattacheraient les Oniscoïdes (5).

En effet, les ressemblances que l'on relève entre les deux types sont, à notre sens, beaucoup moins significatives que ne le sont les différences. Le fait, commun aux deux types, à savoir que les parties distales du flagelle croissent moins vite que la région basilaire est un fait assez général que l'on observe pour d'autres appendices (les articles des péréiopodes des Isopodes par exemple « poussent par la base »). Le fait, commun aussi, de l'existence d'une bipartition plus ou moins intense de l'article basal est sans doute à rapprocher du précédent : le gradient le long du flagelle présente un maximum basal. Ce qui n'est point commun aux deux types mais particulier aux *Ligiidæ*, c'est : *a*. le ralentissement de la multiplication des articles qui se manifeste chez *Ligia* après l'étape larvaire; *b*. la bipartition d'articles autres que le basal, les distaux notamment, fait qui ne semble pas lié à une croissance plus rapide du flagelle dans son entier : chez l'Idotée, le flagelle croît plus rapidement, mais les articles distaux ne se divisent jamais. Il serait difficile par conséquent, d'admettre que la bipartition des articles distaux soit un phénomène secondaire propre à *Ligia* alors que l'évolution de la lignée dont elle est l'origine conduit à une forte réduction du nombre d'articles flagellaires et des dimensions du flagelle tout entier. On est conduit à rattacher le type *Ligia* à d'autres types d'Isopodes marins présentant également une bipartition d'articles distaux. Le type flagellaire *Ligia* se présenterait comme un type ancien, primitif et ceci s'accorde avec les observations et les interprétations des spécialistes des Isopodes, des Oniscoïdes en particulier.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) *Bull. biol. France-Belgique*, 1943, Suppl. XXX.

(2) *Vie et Milieu*, 6, fasc. I, 1956, p. 113.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, 1955 (à l'impression).

(4) On sait qu'il ne s'agit pas de véritables *articles* : ces « articles » ne présentent pas d'articulation et sont dépourvus de muscles propres.

(5) Il s'agit précisément de la *lignée ligienne* de Vandel, 1943.

ENTOMOLOGIE. — *Un second représentant de la famille des Procampodéidés :* Procampodea macswaini *n. sp., de Californie.* Note de MM. **Bruno Condé** et **Jean Pagés**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des quatre familles qui constituent l'ordre des Diploures, trois seulement, celles des Campodéidés, des Projapygidés et des Japygidés, sont assez bien représentées et communément répandues à la surface du globe. La quatrième, celle des Procampodéidés, ne comprenait jusqu'à présent qu'une seule espèce très localisée en Europe méridionale : *Procampodea brevicauda* Silvestri. Cette forme est extrêmement intéressante, car elle associe curieusement des caractères de Campodéidés et de Projapygidés qui ne permettent pas de l'attribuer à la première de ces familles, comme on l'a fait jusqu'à une date récente (1).

Décrit en 1905 (2), *Procampodea brevicauda* ne fut longtemps connu que par un spécimen unique, de sexe non identifié, découvert dans les Pouilles par Silvestri. En 1948 (3), Silvestri annonce qu'il a retrouvé quelques représentants de l'espèce en Sicile, en Sardaigne et à Ischia; la nouvelle description qu'il en donne révèle certains détails de l'anatomie interne, notamment l'existence dans l'abdomen de deux massifs cellulaires allongés qui se prolongent dans la région basilaire des cerques et que Silvestri compare aux glandes préanales des Projapygidés, mais dont il ne peut indiquer l'exutoire avec certitude, le cerque étant clos. Insistant sur la position zoologique de *Procampodea*, il le rapproche surtout des Projapygidés, l'extrait de la famille des Campodéidés où il l'avait placé tout d'abord et fonde pour lui la famille des Procampodéidés.

Parmi les micro-Arthropodes endogés récoltés par P. Remy en Californie, dans la station xérothermique de Pinnacles national Monument, San Benito County, le 24 mars 1955, nous avons trouvé un mâle et une femelle d'un *Procampodea* inédit, *P. macswaini* (4), très différent de la forme italienne. Le phylum est donc assez diversifié et possède une vaste expansion géographique.

L'étude de ces spécimens californiens nous a fourni de nombreux documents morphologiques qui infirment, dans une certaine mesure, l'opinion de Silvestri sur les affinités de la famille.

L'organe apical des antennes, non décrit chez *P. brevicauda*, est de type campodéen; toutefois, la cupule est de dimensions réduites et ne renferme que deux sensilles globuleux (au lieu de quatre au minimum), prolongés chacun, au-dessous de la cupule, par une racine subcylindrique indurée.

Le labium est aussi de type campodéen. Les palpes labiaux se présentent comme des « plaques sétigères » dégradées de Campodéidés; leur marge postérieure est encore indiquée par un pli, légèrement convexe vers l'ar-

rière, bordé d'une rangée de soies; une paire de sensilles bacilliformes sont sur la région correspondant au bord externe du palpe des Campodéidés. Les processus palpiformes parasagittaux des Campodéidés et des Projapygidés sont réduits à une paire de mamelons portant chacun trois courts phanères spatuliformes vus par Silvestri.

Les régions latérales de la marge postérieure de la première plaque sternale de l'abdomen émettent chacune un grand prolongement subtriangulaire, dirigé vers l'extérieur, plus développé chez le mâle que chez la femelle, et homologue au minuscule lobe latéro-externe de *P. brevicauda*. Ces formations, que l'on pourrait prendre à première vue pour des appendices comparables à ceux des Campodéidés et de certains Projapygidés (*Projapyx*, *Symphylurinus*), sont en réalité homologues aux processus latéraux de la portion médiane de la plaque sternale décrits chez les mâles de plusieurs Campodéidés, notamment *Notocampa* (*N.*) *pacifica* Silvestri et *Plusiocampa* (*Stygiocampa*) *remyi* Condé. Une étroite bordure de poils glandulaires, très brièvement interrompue en son milieu, orne la marge postérieure chez les deux sexes.

Silvestri a figuré à deux reprises une papille génitale de *P. brevicauda* sans indiquer le sexe du porteur, qui est sans doute une femelle. Les papilles mâles et femelles de nos spécimens sont très différentes l'une de l'autre et ressemblent plus à celles des Campodéidés et de certains Projapygidés (*Anajapyx*) qu'à celles d'aucun autre Diploure.

En résumé, les Procampodéidés constituent bien un phylum autonome, comme le veut Silvestri, mais il n'y a aucune raison sérieuse pour les rapprocher spécialement des Projapygidés. Ils ont au contraire de nombreux caractères campodéens, entre autres l'organe cupuliforme de l'antenne que l'on croyait propre aux Campodéidés ([5]), la structure du labium et l'existence de caractères sexuels secondaires sur le premier urosternite.

([1]) J. R. Denis, *Ordre des Diploures. In* P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, 9, 1949, p. 160-185, Masson, Paris.
([2]) F. Silvestri, *Redia*, 2, 1905, p. 115-120.
([3]) F. Silvestri, *Boll. Zool.*, Torino, 15, 1948, p. 19-24.
([4]) Dédié à l'entomologiste J. W. Mac Swain, Assistant Professor de l'Université de Californie, à Berkeley.
([5]) B. Condé, *Mém. Mus. nat. Hist. nat.*, N. S., S. A, Zoologie, 12, 1955, 1956, p. 1-201.

BIOLOGIE. — *L'influence de la température sur l'apparition du « genre »* Spinisotoma (*Collembole,* Isotomidæ). Note (*) de M. **Paul Cassagnau**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans le cadre des recherches concernant l'action de la température sur la morphologie des Collemboles, nous avons pu préciser le rôle de ce

facteur dans l'apparition, au sein de populations d'*Isotoma*, des formes groupées par Stach dans le genre *Spinisotoma*. Ce genre fut créé en 1926 pour une espèce dont les mâles présentaient des différenciations spiniformes sur le cinquième segment abdominal (*Sp. pectinata*) (1). En 1929, J. R. Denis décrivait d'Italie une autre espèce (*Sp. stachi*) (2) retrouvée depuis en Europe méridionale et en Angleterre.

Il ressort de nos observations dans la nature et dans nos élevages que :

1. Les *Spinisotoma* apparaissent au printemps au sein de populations d'*Isotoma* qui leur sont très proches par les autres caractères morphologiques et qui peuplent des milieux froids. C'est ainsi que *Sp. stachi* vit au milieu d'*Isotoma olivacea* Tullb. (A, B), espèce de basse altitude dans le midi de la France, rencontrée en hiver dans les débris végétaux en décomposition. *Sp. pectinata* apparaît au sein de populations d'*I. propinqua* Axels., espèce qui vit dans les terriers d'hiver de petits rongeurs, sous les névés, en Europe septentrionale (Lemming) et en haute montagne dans les Pyrénées (Campagnol des neiges). Notons que pour Agrell, *Sp. pectinata* n'était qu'une variété d'*I. propinqua*.

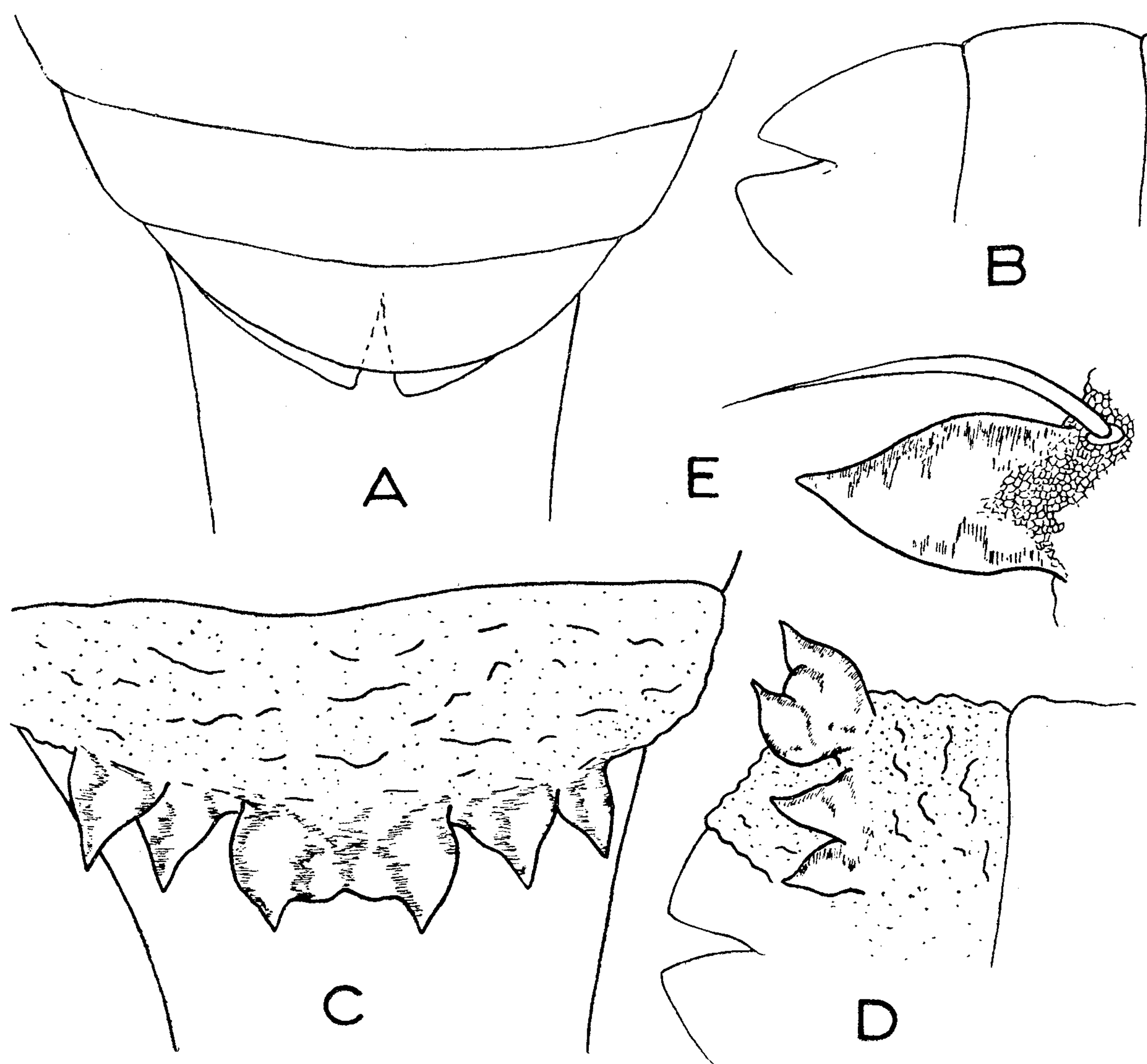
2. Chez *I. olivacea*, l'apparition des épines est soudaine et totale. Avant la mue elles sont couchées, incolores, sous la cuticule normale de l'exuvie. Après la mue, elles ne tardent pas à se sclérifier fortement, prenant une teinte rouge brun foncé. Leur forme varie peu et se rattache toujours au type figuré ci-contre (C, D). La naissance de ces épines n'est d'ailleurs qu'un aspect particulièrement frappant d'un phénomène plus général, à savoir l'épaississement des téguments. La cuticule se couvre de réticulations très fines (E) en tous points comparables à celles que l'on rencontre chez de nombreux genres de Collemboles liés à un habitat susceptible de se dessécher ou de subir des variations thermiques considérables (*Anurophorus*, *Tetracanthella*, *Vertagopus*, *Xenylla*, etc.). Ces réticulations donnent à ces formes, ainsi qu'aux *Spinisotoma*, un aspect luisant caractéristique, tout au moins chez le vivant. Nous nous contenterons pour le moment de signaler ces analogies.

3. L'apparition des épines n'affecte que des individus compris entre certaines limites de taille, les adultes n'étant modifiés que fort rarement. Le pourcentage d'individus modifiés (forme B) dépend donc avant tout de la proportion d'individus normaux (forme A) compris entre ces limites et soumis à une élévation de température. Voici quelques résultats obtenus dans nos élevages :

Un lot porté de 0-3° à 20-23° pendant 25 jours nous a donné :

	Forme A.	Forme B.
Individus compris entre 0,4 et 0,7 mm...	50	0
» 0,7 et 1,1 mm...	125	49
» 1,1 et 1,35 mm...	25	11
» supérieurs à 1,35 mm.........	20	0

Un lot comparable mis pendant le même temps à 15° ne nous a donné que trois individus de la forme B dont les épines n'étaient pas encore sclérifiées. Un lot témoin est resté plusieurs mois à 0-3° sans présenter la moindre modification.



4. L'orifice génital ne commençant à se diversifier que chez des individus dont la taille est supérieure à 1,1-1,2 mm, la détermination du sexe s'avère très difficile dans la forme B. Il ne nous est pas permis d'affirmer que les modifications ne touchent qu'un seul sexe, contrairement à ce que disent les auteurs dans leurs diagnoses. Les deux sexes par contre sont représentés chez les adultes normaux.

On se trouve ici en présence d'un phénomène comparable sinon identique aux écomorphoses que nous avions signalées chez certains *Hypogastruridæ* (3). Nous n'avons pu encore déterminer la réversibilité des modifications morphologiques ni en préciser la signification réelle. L'observation de semblables transformations chez d'autres espèces en cours d'étude semble indiquer une parenté de réactions cuticulaires vis-à-vis

d'un changement plus ou moins brusque du facteur température dans les deux grands ensembles *Hypogastruridæ* et *Isotomidæ*.

(*) Séance du 5 mars 1956.
(1) J. Stach, *Bull. Acad. Pol. Sc. Lett.*, série B, 1926, Cracovie.
(2) *Bull. Soc. Ent. Ital.*, 61, 1929.
(3) P. Cassagnau, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1483.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'organisation régionale de l'Hydre d'eau douce et les capacités morphogénétiques de l'animal. Influence d'une greffe orale en position inversée sur les capacités morphogénétiques des diverses régions de la colonne.* Note de Mlle **Xénia Kolenkine**, présentée par M. Maurice Caullery.

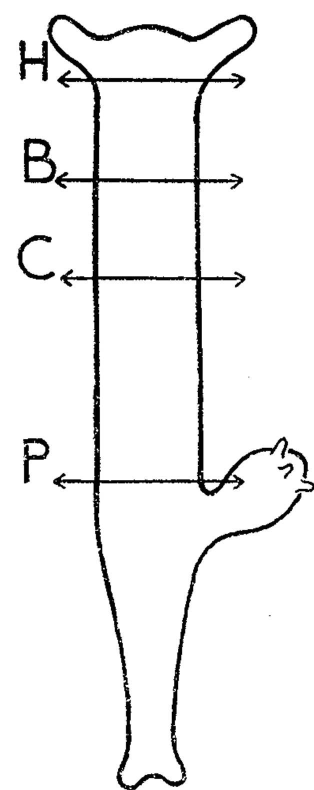
La greffe d'une région orale en position inversée détermine avec le maximum de fréquence une inversion de polarité, lorsque la section antérieure de la colonne porte-greffe correspond sur l'Hydre initiale à un niveau situé au-dessous du quart antérieur sous-oral. Cette inversion de polarité se manifeste par une différenciation pédieuse aux dépens des tissus de la section antérieure, ou en inversant la disposition et l'orientation des bourgeons.

Ainsi qu'il est classiquement établi, la différenciation anatomique de la colonne gastrique apparaît, au cours de la régénération, régie par la loi de polarité : c'est-à-dire qu'elle s'effectue en respectant l'orientation initiale de la colonne sur l'Hydre entière. Des expériences ont été entreprises dans le but de déterminer l'inversion de la polarité sous l'influence d'une région orale greffée au niveau de la section postérieure de la colonne, à l'emplacement de la région basale sectionnée (au niveau P du schéma). L'étude du pouvoir régénérateur nous a montré que les capacités morphogénétiques de la colonne gastrique sont qualitativement différentes suivant la région du corps considéré : on a pu ainsi distinguer une zone sous-orale à croissance rapide et une zone basale de bourgeonnement. Il semble logique de penser que ces deux régions réagiront de manière différente à l'influence du greffon. C'est ainsi que l'on a été conduit à pratiquer des greffes orales non seulement sur des colonnes entières, mais aussi sur des fragments représentant, soit la moitié inférieure de la colonne (figurée sur le schéma par la zone CP), soit les 3/4 inférieurs (figurés par la zone BP).

Lorsque l'extrémité antérieure du fragment correspond, sur l'Hydre entière, à un niveau situé immédiatement en arrière des tentacules (fragment HP), une régénération orale s'effectue de façon normale au niveau H, dans la grande majorité des cas; la greffe ne détermine l'apparition de modifications que de façon exceptionnelle (deux cas pour 75 expériences). Par contre, lorsque la section antérieure correspond à un niveau situé immédiatement au-dessous du quart antérieur sous-oral (niveau B), ou situé dans la zone médiane de la colonne (niveau C), les modifications

de la régénération se présentent avec une fréquence beaucoup plus importante.

De façon schématique, on peut distinguer, parmi ces modifications, deux modalités essentielles : les tissus de la section antérieure peuvent, soit ne présenter aucune différenciation, soit donner naissance à une région pédieuse. Cette dernière peut apparaître à la suite de deux processus



différents. Dans la grande majorité des cas, la région pédieuse se forme rapidement (48 h à trois jours après section), directement à partir des tissus de la section antérieure du fragment. Beaucoup plus rarement, la différenciation pédieuse est précédée d'une différenciation en direction orale, limitée à la formation d'un ou deux tentacules : la région basale du tentacule s'accroît ensuite pour former un pédoncule, alors que le tentacule proprement dit régresse pour être finalement remplacé par une sole pédieuse.

Ces anomalies de la régénération se présentent avec des fréquences différentes suivant le niveau de la section antérieure. Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau suivant :

Niveau de la section antérieure.	Nombre d'expériences.	Régénération orale par la section antérieure.	Absence de régénération.	Différenciation pédieuse	
				immédiate.	après différenciation orale.
Niveau H..........	75	73	0	0	2
» B..........	43	12	18	13	0
» C..........	55	18	36	0	1

Si maintenant on considère l'évolution des colonnes dans lesquelles toute régénération antérieure a fait défaut, on constate qu'elles deviennent

le siège d'une activité blastogénétique; les bourgeons se différencient au niveau de l'extrémité primitivement apicale du fragment, au plus tôt le troisième jour après la greffe, au plus tard vers le neuvième jour. Les bourgeons (2 à 4) se succèdent assez rapidement, en se disposant le long de la colonne, de telle sorte que le bourgeon le plus jeune se trouve le plus proche du greffon et le plus âgé dans la zone la plus éloignée. La succession et la disposition des bourgeons, le long de la colonne, se trouvent donc définies par rapport au greffon et par conséquent inversées par rapport à l'orientation primitive du fragment.

La différenciation pédieuse ainsi que la disposition des bourgeons apparaissent donc directement déterminées par la greffe orale; la région orale, capable d'inverser la polarité de la colonne peut donc être considérée comme douée d'un véritable « pouvoir organisateur », sans que l'on puisse d'ailleurs préjuger du mécanisme de cette action. Cependant les diverses régions du corps répondent de façon différente à l'influence orale. En effet, la région antérieure, qui correspond à la zone de croissance, ne se trouve modifiée que de façon exceptionnelle et dans des conditions qui restent encore à déterminer. En revanche, la région basale apparaît particulièrement sensible à l'influence du greffon, devenant capable de donner lieu à une inversion de polarité.

Les modalités du développement de cette région basale inversée sont complexes, comme le montre un ensemble d'expériences qui fera l'objet d'autres publications. Si l'on considère les chiffres réunis dans le tableau précédemment donné, on constate déjà que, de façon paradoxale, la régénération pédieuse ne s'effectue dans un pourcentage de cas important, qu'à partir d'un niveau relativement antérieur de la colonne. Cette constatation rejoint une observation déjà faite au cours de la régénération, après isolement d'un fragment de colonne non suivi de greffe : seuls les tissus de la moitié supérieure de l'Hydre régénèrent rapidement une nouvelle région pédieuse. La zone inférieure conserve, elle aussi, après greffe, les principaux traits qui la caractérisent lors d'un isolement banal : formation de bourgeons et absence de régénération pédieuse. Ceci ne veut pas dire que la moitié inférieure de la colonne présente, après greffe d'une région orale, une évolution entièrement identique à celle d'un fragment isolé par simple section. Mais l'ensemble des modifications observées exigerait une description et une analyse trop longue pour pouvoir entrer dans le cadre d'une Note préliminaire.

Ainsi, le mode d'action du greffon dépend essentiellement de la nature des tissus sur lesquels son influence s'exerce, c'est-à-dire, en dernière instance, de la structure régionale de la colonne. Les résultats de ces expériences confirment la division de la colonne en deux régions qualitativement différentes, une région sous-orale et une région basale, à laquelle

seule, une réorganisation secondaire permet de retrouver la structure de l'individu complet.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Essais de culture d'une tumeur de souris sur des organes embryonnaires de Poulet cultivés in vitro.* Note de M. **Étienne Wolff**, présentée par M. Maurice Caullery.

La technique d'explantation *in vitro*, que j'ai mise au point avec K. Haffen (¹), permet de cultiver de nombreux organes et tissus embryonnaires d'Oiseaux et de Mammifères (²). Est-elle favorable à la culture organotypique de nodules cancéreux ? En d'autres termes ceux-ci restent-ils groupés en amas cohérents ou leurs cellules tendent-elles à se disséminer ? D'autre part peut-on propager des tumeurs sur des organes sains cultivés *in vitro* ?

On sait que le sarcome S 180 de la Souris peut être transféré à l'embryon de Poulet (³) et à ses annexes. On pouvait espérer qu'il se prêterait à des essais d'association avec des organes embryonnaires de Poulet.

1. De petits fragments du sarcome S 180, explantés sur le milieu de base, constitué de gélose, d'un liquide physiologique et d'extrait dilué d'embryon de Poulet (¹), éventuellement additionné de sérum de Souris, ne s'entourent pas d'une membrane limitante, condition indispensable d'une culture organotypique. Les cellules tumorales migrent hors des explants. Ceux-ci se nécrosent, se transforment en masses amorphes, après dissémination de leurs cellules ou la pycnose de leurs noyaux *in situ*. Les explants de la tumeur S 180 sont donc impropres à la culture organotypique, dans les conditions qui font le succès des cultures d'organes de Poulet et de Souris.

2. En présence de différents organes de Poulet cultivés *in vitro*, les cellules tumorales envahissent ou entourent l'explant et montrent une activité mitotique et migratrice intense. Les cellules cancéreuses pénètrent dans les organes sous forme de traînées orientées, qui déterminent parfois une invasion massive. Parfois aussi, lorsque l'explant d'organe est petit, les cellules tumorales forment autour de lui un cortex épais, feuilleté, dont la couche externe tend à s'exfolier.

Les organes qui se sont montrés jusqu'à présent le plus favorables à cette pénétration ont été, dans le cadre des recherches effectuées jusqu'à ce jour, le mesonephros, les mésentères et tuniques de l'intestin, le derme, le périoste, le poumon, les gonades, le foie d'embryons de Poulet de sept à neuf jours. L'invasion commence en général par le conjonctif des différents organes; elle atteint secondairement les autres structures.

3. Les explants tumoraux, qui dégénèrent rapidement lorsqu'ils sont

isolés sur nos milieux, manifestent un regain de vitalité quand ils entrent en rapport avec des explants d'organes embryonnaires. Parfois un simple contact suffit et l'on voit des cellules tumorales se grouper autour d'un amas central pour former des assises aplaties, concentriques, à la manière des enveloppes d'un bulbe d'oignon. Le résultat de l'explantation est encore meilleur, si l'organe étranger « prête » à la tumeur un épithélium de revêtement ou l'englobe complètement dans sa masse.

Conclusion. — Des fragments de la tumeur de Souris S 180, explantés sur un milieu favorable aux cultures organotypiques, se dissocient et se nécrosent, après essaimage de leurs cellules. Par contre, s'ils sont mis en présence de certains organes embryonnaires de Poulet sur ce même milieu, les cellules tumorales envahissent les explants. Ainsi une tumeur cancéreuse de Souris peut être propagée par des cultures d'organes de Poulet. Ces résultats permettent d'étudier les affinités des cellules tumorales pour les différents organes et tissus, indépendamment des conditions complexes réalisées dans un organisme.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439 et *J. exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-399.

(2) É. Wolff, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1712 et *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 357-369.

(3) E. D. Bueker, *Anat. Rec.*, 102, 1948, p. 369-390; A. Levi-Montalcini et V. Hamburger, *J. exp. Zool.*, 116, 1951, p. 321-362.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une protéine accompagnant l'hémoglobine de l'Homme adulte et sa concentration dans la fraction alcalino-résistante isolée de cette dernière.* Note de M. **Yves Derrien**, Mmes **Georgette Laurent** et **Madeleine Borgomano**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

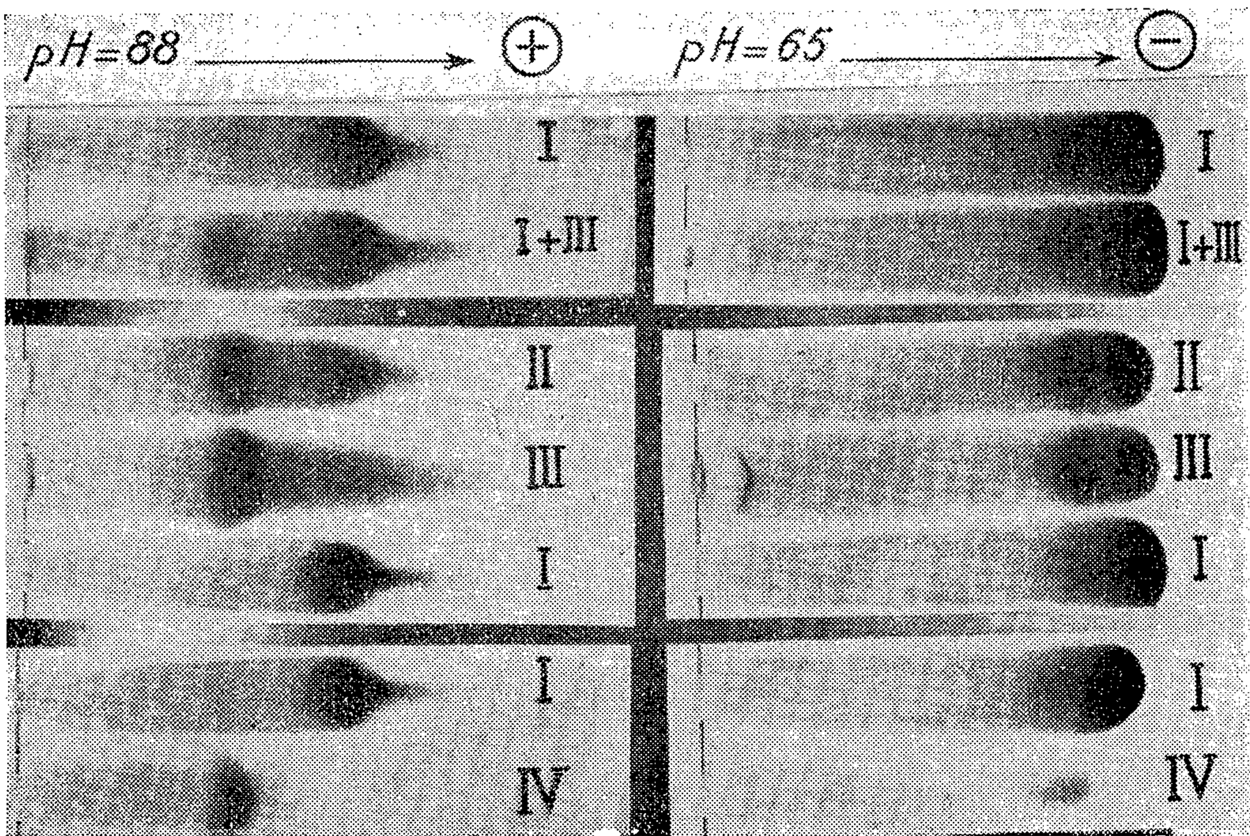
Nous avons établi au cours de recherches antérieures (1), (2) que la fraction résistante à la dénaturation alcaline du pigment respiratoire de l'Homme adulte normal renferme un chromoprotéide identifiable à l'hémoglobine (Hb) par ses caractères spectraux. De 2 à 3 fois plus abondante dans le dérivé oxycarboné que dans celui oxygéné du pigment, la fraction alcalinorésistante isolée du premier ne renferme que de 1,9 à 2,4 % d'isoleucine, alors que celle extraite du second contient environ 3,2 % de cet acide aminé. Aussi avions-nous pu envisager que la fraction alcalinorésistante de l'oxyhémoglobine d'adulte soit nettement distincte du chromoprotéide fœtal dont la teneur en isoleucine n'excède jamais 1,94 %. La validité de cette interprétation nous a néanmoins paru devoir être contrôlée en recherchant si la fraction hémoglobinique résistante à la dénaturation alcaline renferme un chromoprotéide pur ou associé à une protéine qui

l'accompagnerait systématiquement. La présente Note a pour objet de rapporter les premiers résultats de cette étude qui a porté, d'une part, sur la teneur comparée en azote total et en azote hémoglobinique de ces fractions et, d'autre part, sur leur comportement électrophorétique sur papier.

Il ressort de l'examen du tableau ci-dessous que la fraction alcalino-résistante (R.D.A.) extraite de COHb Ad. 1-56 contient 24 % de protéine « X » incolore, alors que celle isolée du dérivé oxygéné du même pigment en renferme 43 %. Si l'on tient compte des rendements des fractionnements (2 % d'HbO_2 et 4,2 % de COHb), il apparaît que la quantité de protéine « X » contenue dans l'une et l'autre fraction alcalinorésistante est sensiblement identique et correspond à 1,3-1,5 % de l'hémoglobine initiale totale.

	Grammes Hb p. 100 cm³ par dosage Fe.	Grammes Hb p. 100 cm³ par spectrophot.	Nombre de Hb (calculé) (g p. 100 cm³).	N total (g p. 100 cm³).	$\frac{\text{N Hb} \times 100}{\text{N total}}$.
Hémoglobine totale.......	4,65	–	0,786	0,804	98
Fraction R. D. A. de CO Hb.	2,43	2,40	0,408	0,535	76
» » d'HbO_2...	1,83	1,81	0,307	0,538	57

L'électrophorèse sur papier en tampon alcalin permet une excellente séparation du chromoprotéide et de la protéine « X » dont il est visible sur la figure ci-jointe que la fraction alcalinorésistante de HbO_2 (III) contient une plus forte proportion que celle de COHb (II), en accord avec les données analytiques résumées ci-dessus.



Électrophorégrammes obtenus selon Grassman et Hannig ([3]) sur des bandes de papier Arches 304 de 4 × 33 cm ou de 6 × 33 cm, sous environ 5 V/cm, *à gauche*, en tampon véronal sodique de pH 8,8 et de force ionique 0,025 et, *à droite*, en tampon phosphate mono- et dipotassique de pH 6,5 et de force ionique 0,02. Coloration par le bleu de bromophénol.

La résolution des phorégrammes est encore satisfaisante en tampon acide, mais il est curieux de ne pas constater, à pH 6,5, l'inversion des mobilités relatives observées à pH 8,8. Si la révélation par le bleu de bromophénol renforce considérablement l'intensité des taches de la protéine « X », celles-ci, de même que leur produit d'élution, sont spontanément colorées soit par une fraction hémoglobinique particulière douée d'une mobilité électrophorétique pratiquement identique, soit par fixation de chromoprotéide sur ce constituant. En effet, la somme : protéine « X » + Hb, ne se dissocie pas au cours de l'électrophorèse de son éluat (IV). Son isolement ne modifie pas sa mobilité qui permet de la différencier du complexe : haptoglobine-Hb, dont la vitesse de migration en tampon alcalin est supérieure à celle de l'hémoglobine ([4]).

Concentrée dans l'extrait alcalinorésistant, la protéine « X » n'est présente qu'en très faible quantité dans le pigment respiratoire total ([1]). Son association chromoprotéidique semble devoir y être identifiée à l' « hémoglobine lente » récemment découverte par Kunkel et Wallenius ([5]). L'analogie de ces constituants repose sur la similitude de leur comportement électrophorétique en milieu alcalin, sur leur absence dans le pigment du nouveau-né et leur présence constante dans celui des sujets adultes, normaux ou pathologiques.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude de la protéine « X », dont nous avons déjà observé qu'elle n'apparaît dans l'hémoglobine des enfants que de 11 à 12 mois après leur naissance.

([1]) Y. Derrien et G. Laurent, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 450.
([2]) Y. Derrien, G. Laurent et M. Roques, *Arch. Sc. biol.*, 39, 1955, p. 650-670.
([3]) *Z. physiol. Chem.*, 290, 1952, p. 1.
([4]) M. F. Jayle et G. Boussier, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 959.
([5]) *Science*, 122, 1955, p. 288.

MICROBIOLOGIE. — *Phénomène d'interférence entre deux variants du virus de la Drosophile.* Note (*) de Mlle **Colette Duhamel** et Mme **Nadine Plus**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un variant du virus σ porteur du caractère dit g^- n'est normalement pas héréditaire à l'état non stabilisé. Il pénètre cependant dans le germe femelle s'il est inoculé en mélange avec un autre variant portant l'allèle g^+. g^- se maintient ensuite à l'état stabilisé.

On sait que le virus σ, responsable de la sensibilité au CO_2 chez la Drosophile peut subir des mutations et que les clones porteurs de caractères différents peuvent être isolés ([1]). Nous avons notamment mis en évidence deux oppositions de caractères qui peuvent se combiner dans les

divers clones. L'une d'elles intéresse la thermorésistance du virus, l'autre la possibilité pour celui-ci d'envahir le germen des Drosophiles femelles non stabilisées. Nous désignons par les symboles respectifs *Tr*, *Ts* et g^+ g^-, ces deux couples de caractères ([2]). Dans la présente Note, nous décrivons un phénomène d'interférence positive entre les caractères g^+ et g^-. Deux expériences indépendantes ont été réalisées. Chacune d'elles a fait intervenir deux souches de virus, l'une *Ts* g^+ et l'autre *Tr* g^-. Ces dernières possédaient, par ailleurs, d'autres caractères génétiques auxquels nous ne nous sommes pas intéressées. Bien que différents dans les deux expériences, ils n'ont pas modifié les résultats.

Protocole expérimental et résultats. — Un premier lot de Drosophiles femelles est inoculé avec une suspension de virus *Ts* g^+. Au bout du délai habituel ([3]), ces femelles transmettent le virus à 20 % de leurs descendants. On constate que lorsque ces derniers passent leur période nymphale à 30°, ils sont ensuite tous résistants au CO_2 pendant les premiers jours de leur vie imaginale.

Un deuxième lot est inoculé avec une suspension de virus *Tr* g^- de même titre approximatif. On observe que ce virus n'est pas transmis à la descendance.

Un troisième lot est inoculé avec un mélange à volumes égaux des suspensions *Ts* g^+ et *Tr* g^-. Comme dans le premier cas, les femelles transmettent le virus à 20 % de leurs descendants. Parmi les sensibles, un tiers est guéri par le traitement thermique nymphal, mais les deux autres tiers ne le sont pas. Dans la génération suivante, on observe deux types parfaitement tranchés de descendances, l'un thermosensible, l'autre thermorésistant.

Elles peuvent servir à isoler des lignées stabilisées ([4]) dont les unes propagent héréditairement un virus *Ts*, les autres un virus *Tr*. Nous constatons donc qu'en ce qui concerne l'opposition *Tr*, *Ts*, chaque ovocyte infecté à l'origine n'a gardé qu'un type de virus.

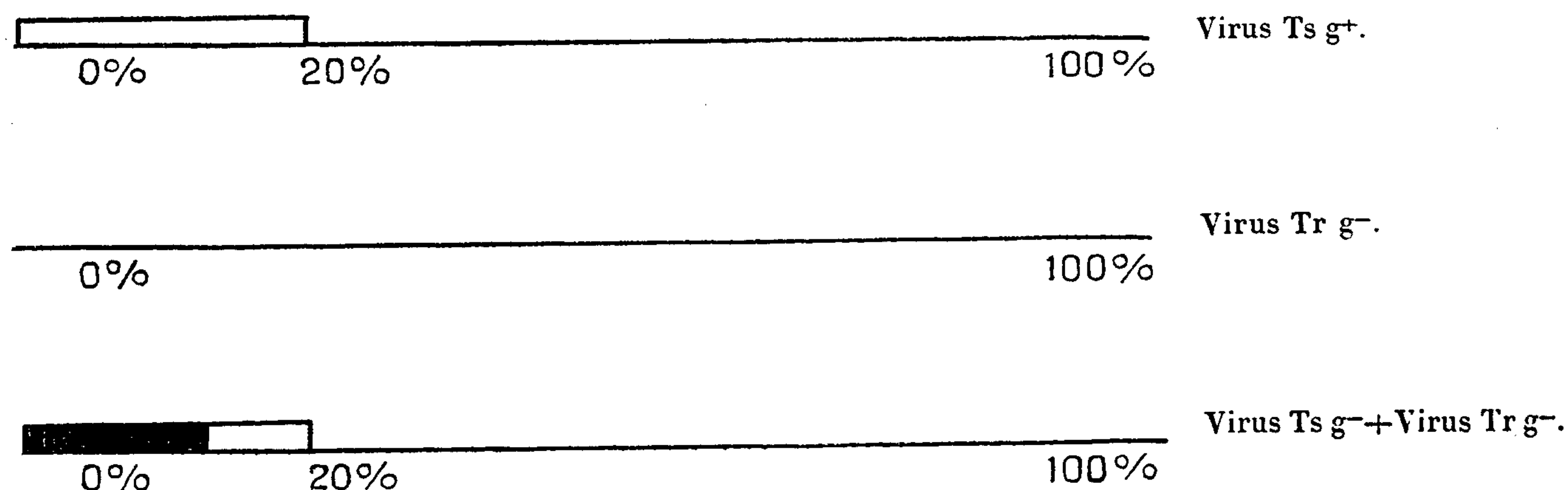
Nous nous sommes demandé si le second couple de caractères conserve la même association que dans les souches de virus initiales. Dans les deux cas, nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi.

Au cours de la première expérience, les descendants sensibles thermorésistants des femelles injectées avec le mélange sont broyés et l'extrait inoculé à des femelles. Celles-ci ne transmettent pas le virus qui se révèle ainsi être encore du type g^-.

Lors de la deuxième expérience, l'analyse de 42 lignées stabilisées obtenues à partir de semblables femelles injectées fournit les résultats suivants : 7 souches contiennent du virus à caractère *Tr* et les 35 autres du virus *Ts*. Une expérience de transmission héréditaire après injection

montre que les 7 souches *Tr* portent toujours le caractère g^-, 4 souches *Ts* prises au hasard se sont révélées être g^+.

Représentation schématique des résultats.



Descendants sensibles guérissables par traitement thermique.

Descendants sensibles non guérissables par traitement thermique.

Conclusion et discussion. — Le pouvoir de pénétrer dans les ovocytes, conféré aux particules *Tr* g^- par la présence des particules *Ts* g^+, ne correspond pas à une transformation génétique. Il est remarquable que les virus g^- qui sont incapables de pénétrer dans le germen femelle lorsqu'ils ne bénéficient pas de ce phénomène d'interférence, se maintiennent ensuite parfaitement à l'état stabilisé.

Nous ne savons rien à l'heure actuelle sur le mécanisme intime de l'interférence.

Dans une première hypothèse, on pourrait envisager que le fait de s'être multipliées dans le même organisme amène certaines des particules *Tr* g^- à acquérir phénotypiquement quelques-unes des propriétés de l'autre type. Une telle modification serait comparable au phénomène de transformation phénotypique (« *phenotypic mixing* ») observé chez le Bactériophage [5] et le virus de l'influenza [6].

Mais on peut également supposer que les particules à caractère g^+ favorisent de quelque manière la pénétration dans les ovocytes des particules g^- sans que celles-ci ne subissent aucune modification même temporaire.

Le choix entre les hypothèses, actuellement difficile, sera peut-être rendu possible par les progrès des recherches en cours sur le mécanisme de la pénétration du virus dans les ovocytes.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) C. Duhamel, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1157.

(2) Les premières souches de virus dans lesquelles le caractère *Tr* a été observé ont été décrites dans la Note antérieure sous le nom de σ_0.

(3) N. Plus, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 248-293.

(4) G. Brun et A. Sigot, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1955, p. 488-513.

(5) S. E. Luria, *Cold Spring Harbor. Symp. Quant. biol.*, 18, 1953, p. 237-244.

(6) G. K. Hirst, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. biol.*, 18, 1953, p. 25-27.

IMMUNOLOGIE. — *Intérêt d'une réaction d'anaphylaxie passive locale, du type Prausnitz-Küstner, effectuée sur le Lapin et le Cobaye. Application à l'étude d'immunanticorps anti-thrombocytaires du Lapin.* Note de MM. **Pierre Millot, Michel Saint-Paul** et **Pramode Verma**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'utilisation, chez le Lapin et le Cobaye, d'une réaction de type Prausnitz-Küstner permet de mettre en évidence, dans un immunsérum de Lapin, des anticorps anti-thrombocytaires correspondant à des communautés antigéniques existant entre les thrombocytes de différents Mammifères.

Poursuivant nos recherches expérimentales sur les communautés antigéniques des thrombocytes chez différents Mammifères, nous avons pu étudier, à l'aide d'une série de réactions du type Prausnitz-Küstner, effectuées simultanément sur le Lapin et sur le Cobaye, le sérum d'un lapin précédemment immunisé vis-à-vis de thrombocytes de bœuf, ainsi que ses différentes fractions absorbées sur les culots plaquettaires de sept espèces de Mammifères, l'Homme y compris.

La réaction s'est révélée être strictement locale, ce qui nous a permis d'étudier sur un même animal la spécificité comparée de plusieurs anticorps pour des antigènes d'origine différente. Parmi les réactions positives obtenues à l'aide des fractions absorbées, il y en eut de très fortes et durables qui apparaissaient fugaces ou nulles lorsqu'on remplaçait l'antigène plaquettaire par des globules rouges ou du plasma de même espèce, ce qui est en faveur d'une réaction spécifiquement anti-thrombocytaire. La réaction comparée des fractions absorbées confirme cette spécificité. Elle montre qu'après contact *in vitro* avec certains culots de plaquettes, le sérum étudié n'est plus capable de réagir *in vivo* sur les suspensions précédemment positives.

La réaction met donc en évidence la présence, dans un sérum, d'anticorps anti-thrombocytaires ou inversement leur absence, après contact *in vitro* avec l'antigène plaquettaire. L'analyse des résultats obtenus chez le Lapin et chez le Cobaye permet en outre de conclure à l'existence :

1° d'un antigène thrombocytaire commun au Porc, à la Chèvre, au Cheval, au Mouton, témoignant très vraisemblablement de la commu-

nauté antigénique D, décrite lors de l'étude *in vitro* du sérum et de ses fractions absorbées par la technique des titrages d'agglutinines;

2° d'un antigène thrombocytaire commun à l'Homme et au Chien, pouvant correspondre à une autre communauté antigénique A, observée *in vitro* (1).

L'anticorps correspondant à cette deuxième communauté ne donne lieu, *in vivo*, qu'à des réactions beaucoup plus faibles que celles qui sont relatives à la première communauté.

Les réactions effectuées sur le Cobaye, bien qu'elles soient moins intenses, montrent, dans certains cas, une concordance remarquable dans l'action des fractions sériques sur certaines suspensions de plaquettes et permettent de reconnaître l'anticorps correspondant à la première communauté. Toutefois, elles ne permettent pas de conclure à l'existence de la deuxième communauté. Enfin, nous n'avons pas retrouvé, par cette technique *in vivo*, l'anticorps spécifique des thrombocytes de bœuf qui étaient à l'origine de l'immunisation, alors que cet anticorps avait été observé *in vitro* par la technique d'agglutination.

En conclusion, la méthode nous a permis de mettre en évidence *in vivo*, sur un même animal, différents anticorps anti-thrombocytaires. Elle paraît être à retenir pour des études de spécificité comparée d'anticorps pour des protéines d'origine différente. Quelques expériences donnent à penser qu'elle pourrait être appliquée avec succès à l'étude de sérums anti-organes. De plus, bien que les résultats soient surtout satisfaisants lorsqu'on étudie sur un sujet donné, un sérum homologue, il n'est pas exclu que l'utilisation de cette technique puisse être étendue à la recherche clinique de certains anticorps.

(1) M. Saint-Paul, P. Millot et A. Eyquem, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, n° 4, 1956.

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Étude d'une enzootie ovine d'hépatite nécrosante foudroyante due à l'association* Welchia perfringens-Clostridium septicum. Note de MM. **André-Romain Prévot, Jean Levaditi** et **Pierre Tardieux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'hépatite nécrosante du mouton est généralement due à *Cl. œdematiens*. Un foyer français de cette enzootie a été étudié : il était provoqué par l'association *W. perfringens-Cl. septicum*. L'association reconstituée reproduit la maladie chez le cobaye. Une vaccination bivalente est nécessaire pour réaliser la prophylaxie de ce syndrome.

L'hépatite nécrosante ovine foudroyante, qui, à diverses époques, a ravagé les élevages de plusieurs contrées (Australie, Bessarabie, Écosse, etc.) était considérée classiquement comme étant causée par

Cl. œdematiens; la vaccination par l'anaculture *œdematiens* de Weinberg et Prévot avait enrayé ce fléau partout où il était apparu, à condition qu'elle soit répétée sans arrêt.

Un foyer français important d'une enzootie cliniquement analogue est apparu dans un élevage du Cher en juin 1955. Deux tentatives de vaccination par stock-vaccins polyvalents ont échoué et le total des moutons morts atteignit 80 sur un troupeau de 360. Une brebis gravide morte le 24 janvier 1956 au matin après quelques heures de maladie nous fut amenée et nous avons pu l'examiner 3 h après la mort.

Examen à l'autopsie. — Œdème gélatineux généralisé, incolore par places, rose ou rouge en d'autres places. Aspect macroscopique d'hépatite nécrosante. Duodénite œdémateuse. Œdème utérin (deux fœtus macérés et œdématiés). Péricardite séro-hémorragique; congestion pulmonaire intense. Péritonite séro-hémorragique. Adénopathies volumineuses œdémateuses. Odeur très intense de gangrène.

Analyse bactériologique. — Des prélèvements sont pratiqués dans tous les organes lésés. A l'examen direct, on constate dans tous les prélèvements un gros bâtonnet Gram-positif immobile et un bâtonnet plus petit Gram-positif mobile et sporulé (*Clostridium*). Des cobayes sont inoculés avec les divers prélèvements et tous meurent en 15 à 18 h d'un œdème malin hémorragique où l'on retrouve la même association. L'analyse bactériologique des nombreux prélèvements faits sur la brebis et les cobayes ont montré partout la même association : *W. perfringens* + *Cl. septicum*, le premier donnant une toxine dont la DMm/souris était de 0,2 cm^3; le second une toxine dont la DMm/souris était de 0,01 cm^3 (1).

Examen histo-pathologique. — Un fragment de foie fut prélevé sur la brebis et examiné : nécrose massive de tout le parenchyme hépatique dont les cellules glandulaires sont le siège d'une nécrose homogène oxyphile avec pycnose et même caryolyse totale. Leur protoplasme contient en abondance du pigment biliaire qu'on ne retrouve ni dans les canaux biliaires, ni dans les sinusoïdes; ceux-ci sont élargis, œdémateux; les cellules de Küpffer et les cellules des endothéliums capillaires sont nécrotiques, sidérées sans mobilisation, ni métamorphose. Aucun signe d'inflammation vas culo-sanguine cellulaire, mais nécrose diffuse brutale et générale Abondance marquée de gros bacilles Gram-positifs dans les sinusoïdes et dans le tissu fibreux des espaces de Kiernan. La voie de pénétration de ces germes semble être la veine porte car ses branches sont élargies dépourvues d'endothélium et leur contenu pulvérulent est aussi riche en bacilles que les sinusoïdes.

Au total : nécrose diffuse suraiguë de tout le parenchyme hépatique provoquée par une pullulation de bacilles paraissant histologiquement véhiculés par voie portale (*fig.* 1).

Le foie des cobayes morts après inoculation de la maladie présente une hépatite infectieuse à son début; au milieu de zones de tissu parenchymateux normal, on voit des plages de nécrose küpfférienne importante. Il existe de plus des îlots irrégulièrement distribués de nécrose oxyphile des cellules hépatiques avec pycnose et disparition des noyaux, absence de germes visibles, suffusions hémorragiques. Ces plages de nécrose sans réaction cellulaire rappellent l'aspect de l'hépatite du mouton décrite plus haut.



Fig. 1. — Hépatite nécrosante de la Brebis. Nécrose homogène oxyphile avec pycnose et caryolyse. Dans l'angle inférieur droit : un espace porte grossi avec présence des germes.

Reproduction expérimentale par l'association reconstituée. — En mélangeant une DMm de culture de *W. perfringens* avec une DMm de culture de *Cl. septicum* (soit 0,2 cm³ du premier et 0,01 cm³ du second) et en inoculant le mélange dans le muscle d'un cobaye, on reproduit une infection mortelle en 12 à 72 h, de type œdème gazeux hémorragique avec aspect macroscopique d'hépatite nécrosante. Pour pouvoir discerner s'il y a une

action renforçante mutuelle des deux germes, nous avons mélangé des doses subléthales décroissantes du premier et du second. Sur quatre cobayes inoculés, trois sont morts : l'un d'eux ayant reçu 0,005 cm^3 de *W. perfringens* et 0,00025 cm^3 de *Cl. septicum* a succombé en 48 h avec le même syndrome d'œdème hémorragique et présence des deux germes dans toutes les lésions. Par contre, un cobaye, présentant une résistance naturelle plus élevée, a supporté des doses dix fois supérieures.

Prophylaxie. — La brutalité de l'évolution de cette toxi-infection, qui aboutit à la mort quelques heures après l'apparition des premiers symptômes, rend toute thérapeutique illusoire. Par contre, nous savons, par l'expérience mondiale de ces vingt dernières années, que la prophylaxie de ce fléau par vaccination préventive est d'une très grande efficacité. Encore faut-il que le vaccin soit rigoureusement spécifique, les stocks-vaccins employés dans notre cas ont été des échecs. Aussi avons-nous institué dans cet élevage la vaccination bivalente anti-*perfringens*-anti-*septicum*, la seule qui soit capable de provoquer l'immunité contre cette forme nouvelle, inconnue et inattendue, d'hépatite nécrosante du mouton.

(1) En 1952 Brygoo et Demarchi ont observé à Saïgon un cas isolé d'hépatite nécrosante du mouton, mortelle en quelques heures et provoquée par *Cl. septicum* seul.

A 16 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le Président, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre non résidant, vacante par le décès de M. *Maurice Gignoux*, présente la liste suivante :

En première ligne	M. **Albert Vandel**, à Toulouse.
En deuxième ligne ex-æquo, *et par ordre alphabétique*	MM. **Jean Andrieux**, à Grenoble. **Gaston Delépine**, à Lille. **Louis Gallavardin**, à Lyon. **Léon Moret**, à Grenoble.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 30 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 MARS 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** exprime les sentiments de condoléances des Membres de l'Académie vis-à-vis de leur Confrère M. **FRÉDÉRIC JOLIOT**, à l'occasion de la mort de Mme **FRÉDÉRIC JOLIOT-CURIE**, qui met en deuil la Science française tout entière. Il annonce le décès survenu à Bordeaux, le 14 mars, de M. **HENRI DEVAUX**, Membre non résidant. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil. L'allocution nécrologique d'usage sur la vie et l'œuvre de M. *Henri Devaux* sera présentée en l'une des prochaines séances par MM. **J. DUCLAUX** et **R. COMBES**.

MAGNÉTISME. — *Métamagnétisme et propriétés magnétiques de* $MnAu_2$. Note (*) de M. **LOUIS NÉEL**.

Étude de l'influence de l'énergie magnétocristalline sur les propriétés des substances antiferromagnétiques dans lesquelles l'énergie de couplage d'échange entre les deux sous-réseaux est faible vis-à-vis de l'énergie d'échange à l'intérieur de chaque sous-réseau ; application à l'interprétation des propriétés magnétiques des substances métamagnétiques et du composé $MnAu_2$.

Soit un cristal magnétique susceptible d'être divisé en deux sous-réseaux identiques A et B dont nous désignons les aimantations spontanées par $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$. Représentons les interactions isotropes d'échange par deux champs moléculaires $\vec{H}_a$ et $\vec{H}_b$, agissant respectivement sur les sous-réseaux A et B, tels que

$$\vec{H}_a = n'\vec{M}_a - n\vec{M}_b; \qquad \vec{H}_b = n'\vec{M}_b - n\vec{M}_a.$$

Nous nous bornerons ici à examiner les cas où n' est *positif* et *grand* devant n, supposé également positif : $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ possèdent la même grandeur que nous désignons par $M/2$, qui ne dépend sensiblement que de la température T et qui

n'est pas appréciablement modifiée par un champ extérieur $\vec{H}$ ou par les changements relatifs d'orientation de $\vec{M}_a$ et de $\vec{M}_b$. L'aimantation M/2 est l'aimantation spontanée du sous-réseau A (ou du sous-réseau B) prise sous l'action du champ moléculaire $n'M/2$.

L'énergie du système est la somme de l'énergie d'échange de Weiss-Heisenberg, de l'énergie magnétique dans le champ extérieur et de l'énergie magnétocristalline. La partie de l'énergie d'échange qui ne dépend que de l'angle de $\vec{M}_a$ avec $\vec{M}_b$ s'écrit

$$E_{\omega} = n\vec{M}_a\vec{M}_b,$$

tandis que l'énergie du système dans le champ extérieur est donnée par

$$E_h = -\vec{H}(\vec{M}_a + \vec{M}_b).$$

Pour définir l'expression de l'énergie magnétocristalline, il est nécessaire en outre de préciser la nature du réseau cristallin; pour simplifier, supposons qu'il s'agisse d'une substance *uniaxe*. L'état du système est alors défini par les angles θ et θ' de $\vec{M}_a$ et de $\vec{M}_b$ avec l'axe ainsi que par l'angle φ que font entre eux les plans méridiens contenant $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$. Dans une publication antérieure [1] nous avons représenté l'énergie en question par

$$E'_c = -\frac{1}{2}K_0(\cos^2\theta + \cos^2\theta'). \tag{1}$$

En réalité, cette expression n'est pas générale car elle est incapable de représenter un éventuel couplage de type dipolaire entre les sous-réseaux A et B. Cependant de tels couplages existent certainement comme le démontre notamment la bonne adaptation aux résultats expérimentaux de la théorie des surstructures d'orientation [2] qui repose précisément sur l'existence de couplages dipolaires. Il faut donc ajouter à l'expression (1) des termes supplémentaires en $\cos\theta\cos\theta'$ et en $\sin\theta\sin\theta'$ ainsi que des termes en φ.

Finalement, compte tenu du fait que les termes qui ne dépendent que de l'angle de $\vec{M}_a$ avec $\vec{M}_b$ possèdent un caractère isotrope et peuvent être intégrés dans les termes d'échange en modifiant convenablement la valeur du coefficient n, on démontre que l'expression générale de l'énergie magnétocristalline E_c d'une substance antiferromagnétique uniaxe, limitée aux termes du second degré par rapport aux cosinus directeurs de $\vec{M}_a$ et de $\vec{M}_b$, dépend de deux constantes K_0, K_1, et s'écrit

$$E_c = -\frac{1}{2}K_0(\cos^2\theta + \cos^2\theta') - K_1\cos\theta\cos\theta'.$$

Pour faciliter l'écriture, nous poserons

$$K = K_0 + K_1; \qquad K' = K_0 - K_1.$$

Dans un champ magnétique extérieur nul, l'équilibre du système s'obtient en déterminant le minimum de $E_w + E_c$; par raison de symétrie, il correspond toujours à $\varphi = 0$. Quatre configurations d'équilibre sont possibles : deux positions *ferromagnétiques*, où $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ sont parallèles, l'une (Fp) avec $\theta = \theta' = 0$, l'autre (Fn) avec $\theta = \theta' = \pi/2$ et deux positions *antiferromagnétiques*, où M_a et M_b sont antiparallèles, l'une (Ap) avec $\theta = 0$, $\theta' = \pi$, l'autre (An) avec $\theta = \pi/2$, $\theta' = -\pi/2$. La discussion donne les résultats suivants. Si K' est négatif, la configuration la plus stable est (An) lorsque K est inférieur à $nM^2/2$ et (Fp) dans le cas contraire. Si K' est positif, la configuration la plus stable est (Ap) pour $K - K' < nM^2/2$ et (Fp) dans le cas contraire.

Ces résultats sont extrêmement intéressants car ils mettent en évidence une possibilité de passer de l'antiferromagnétisme au ferromagnétisme, ou inversement, lorsque K, ou $K - K'$, est égal à $nM^2/2$, par simple variation de température : ce sont des conditions qui, *a priori,* ne paraissent pas absurdes à réaliser puisque les allures de variation thermique du carré de l'aimantation spontanée et des constantes magnétocristallines sont en général différentes. C'est peut-être ce qui se passe dans le dysprosium à basse température [3] ou dans l'arséniure de manganèse [4].

Pour étudier l'*action d'un champ magnétique*, nous nous limiterons au cas (Ap) d'une substance antiferromagnétique dont la direction d'antiferromagnétisme est parallèle à l'axe $[K' > 0;\ K - K' < (1/2)nM^2]$. Pour simplifier l'écriture, posons $r = 2K/nM^2$; $r' = 2K'/nM^2$ et introduisons un champ magnétique réduit $h = 2H/nM$; r et r' satisfont alors aux conditions $r' > 0$; $r - r' < 1$. Nous avons montré antérieurement que l'action d'un champ magnétique peut donner naissance à des phénomènes d'hystérésis paramagnétiques [1]; nous les négligeons ici et supposons que le système prend toujours l'état le plus stable.

Lorsque le champ H *est parallèle à l'axe,* l'énergie totale $E_t = E_w + E_h + E_c$ du système est donnée par

$$\frac{2E_t}{nM^2} = -\frac{r + r'}{4}(\cos^2\theta + \cos^2\theta') - \frac{r - r'}{2}\cos\theta\cos\theta' + \frac{1}{2}\cos(\theta - \theta') - \frac{1}{2}h(\cos\theta + \cos\theta').$$

Une discussion élémentaire montre que le système prend une des trois configurations suivantes : une configuration antiferromagnétique (a) avec $\theta = 0$, $\theta = \pi$, une configuration (o) dite oblique, avec $\theta = -\theta'$ et un moment résultant dirigé suivant $\vec{H}$ et égal à $M\cos\theta$, et enfin une configuration ferromagnétique (f) où les moments $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ sont alignés dans la direction du champ magnétique $\vec{H}$.

Les propriétés du système dépendent de la valeur de $r + r'$. Si $r + r'$ est

inférieur à 1, le système reste d'abord dans la configuration (a), avec un moment résultant nul, tant que h^2 est inférieur à $4r'(1-r)$; quand h^2 atteint cette valeur, le système passe dans la configuration (o) avec un moment résultant dirigé dans le sens de H et égal à $\mathrm{M}h/(2-2r)$. Enfin, on atteint la saturation et la configuration (f) quand h devient égal ou supérieur à $2(1-r)$.

Quand $r+r'$ est égal ou supérieur à 1, le système conserve d'abord la configuration (a) tant que h est inférieur à un champ seuil $h_s = 1 + r' - r$ et passe ensuite directement dans la configuration saturée (f), de moment M, quand h atteint la valeur h_s : il existe donc pour $h = h_s$ une discontinuité d'aimantation égale à M.

Lorsque le champ H *est perpendiculaire à l'axe*, le système prend un moment dirigé dans le sens du champ H et égal à $\mathrm{M}h/(2+2r')$, correspondant à une susceptibilité $s_n = 1/(n+nr')$. La saturation est atteinte pour $h = 2(1+r')$.

Ces résultats généralisent ceux que nous avions exposés dans une publication antérieure ([4]) et qui se rapportaient au cas particulier où r était égal à r'.

Dans le cas où $r+r'$ est petit devant l'unité, nous avions déjà signalé depuis longtemps ([5]) l'existence de la discontinuité d'aimantation qui se produit pour $h^2 = 4r'(1-r)$ et qui a été récemment observée expérimentalement par C. J. Gorter et ses collaborateurs ([6]) sur $\mathrm{CuCl_2, 2H_2O}$: r et r' sont dans ce cas assez petits, inférieurs à 0,05 tandis que la symétrie du réseau est rhombique, plus faible que celle du réseau qui fait l'objet de la présente discussion. Nous avons aussi montré ([4]) qu'il fallait rattacher à ce même mécanisme les propriétés des chlorures divalents métamagnétiques. C'est ainsi que pour $\mathrm{NiCl_2}$ on trouve, pour 1 g, $r = 0,0016$, $n = 1300$, $n' = 11000$ et pour $\mathrm{CoCl_2}$, $r = 0,054$, $n = 340$, $n' = 3000$.

Le cas où $r+r'$ est égal ou supérieur à l'unité est probablement celui de $\mathrm{FeCl_2}$ pour lequel nous avons admis ([4]) $r = r' = 0,5$, $n = 130$, $n' = 3400$. L'hypothèse initiale ($n' \gg n$) est ici particulièrement bien satisfaite.

Les paragraphes précédents décrivent les propriétés d'un monocristal. Dans le cas d'une substance composée d'un ensemble de cristallites orientés au hasard, avec $r' > 0$, $r - r' < 1$, $r + r' > 1$, on peut ainsi prévoir, lorsque h est inférieur au champ seuil $h_s = 1 + r' - r$, l'existence d'une région initiale où l'aimantation J varie proportionnellement au champ avec une susceptibilité moyenne

$$s_m = \frac{2}{3n(1+r')}, \tag{2}$$

d'une région intermédiaire, commençant à $h = h_s$, où J augmente rapidement et qui débute au moment où se produit la discontinuité d'aimantation des cristallites dont l'axe est parallèle au champ. Le calcul précis de J dans cette région est pénible et devient même inextricable si l'on tient compte, comme il serait nécessaire de le faire, des interactions magnétiques entre les cristallites. Si on

les néglige et si l'on admet au surplus que le champ seuil h'_s d'un cristallite quelconque donné est le champ dont la projection sur l'axe de ce cristallite est égale à h_s, un calcul simple montre qu'en première approximation l'aimantation J du système, lorsque h est peu supérieur à h_s est donnée par

$$(3) \qquad J = \frac{Mh}{3(1+r')} + \frac{1}{2}M\left(1 - \frac{h_s^2}{h^2}\right).$$

Pour $h = h_s$, la pente à la courbe $J = f(h)$ est

$$(4) \qquad \frac{dJ}{dh} = \frac{M}{3(1+r')} + Mh_s.$$

Enfin, pour des champs très élevés, quand $h > 2(1+r')$, $\vec{M}_a$ coïncide avec $\vec{M}_b$ dans tous les cristallites et tout se passe comme si nous avions affaire à une substance ferromagnétique uniaxe de moment M et d'énergie d'anisotropie égale à $-K\cos^2\theta$. La loi d'approche à la saturation est de la forme

$$(5) \qquad J = M\left(1 - \frac{b}{H^2}\right), \qquad \text{avec} \quad b = \frac{4K^2}{15M^2} = \frac{n^2r^2M^2}{15}.$$

Cet ensemble de propriétés magnétiques bien caractéristiques correspond exactement aux propriétés de $FeCl_2$ et de $MnAu_2$. Les propriétés magnétiques de ce dernier composé viennent de faire l'objet d'une très complète et très remarquable étude de A. J. P. Meyer et P. Taglang [7] : en gros cette substance est paramagnétique au-dessous de 10 000 Oe et ferromagnétique au-dessus de 20 000 Oe. L'allure des courbes d'aimantation est analogue à celle de $FeCl_2$.

Au-dessous de 10 000 Oe, la susceptibilité est indépendante de la température et du champ magnétique : elle reste égale à $3{,}76.10^{-4}$ (les données ici et dans la suite sont rapportées au gramme) jusqu'à 305°K, à moins de 70°K du point de transition vers l'état paramagnétique. Cette constance remarquable est conforme à notre interprétation théorique et tient au fait que n'/n est grand [*cf.* la formule (3) de notre Mémoire cité sous la référence [1]]. En appliquant la formule (2), nons obtenons

$$n(1+r') = 1770.$$

Des mesures de Meyer et Taglang, on déduit que la valeur du rapport H_s/M du champ seuil (déterminé par la valeur H_s du champ à partir de laquelle J commence à varier rapidement) à l'aimantation spécifique à saturation reste voisine de 270, lorsque T varie de 100 à 344°K. Compte tenu de la relation entre le champ seuil H_s et sa valeur réduite h_s qui permet d'écrire $2H_s/M = n(1+r'-r)$, on tire

$$n(1+r'-r) = 540.$$

Une valeur concordante se déduit de la pente dJ/dH de la courbe d'aimantation, après application de la formule (4).

Enfin les auteurs déjà cités ont étudié l'approche à la saturation et mesuré b. Entre 100 et 305°K, les valeurs de b/M^2 sont voisines de $0,64.10^5$ d'où l'on déduit en utilisant la formule (5) :

$$nr' = 980.$$

En combinant ce résultat au précédent, on obtient une nouvelle valeur

$$n(1+r') = 1520$$

à comparer avec la valeur 1770 obtenue plus haut. On peut considérer que la concordance est satisfaisante, compte tenu des approximations nombreuses qui ont été faites au cours du calcul et du fait que nous avons négligé les termes du quatrième ordre dans l'expression de l'énergie magnétocristalline. Ainsi, la théorie proposée donne une interprétation quantitative des résultats expérimentaux.

Il nous est malheureusement impossible de déduire n, r et r' des résultats expérimentaux sur un polycristal; pour pouvoir le faire, il faudrait disposer d'un monocristal. Tout au plus pouvons nous en déduire que n est probablement de l'ordre de grandeur de 1000.

En ce qui concerne n', on le calcule par la formule $n' = 2\theta_p/C$ à partir de la constante de Curie spécifique $C = 7,12.10^{-3}$ d'après A. Serres ([8]) et de la température de Curie paramagnétique $\theta_p = 451$°K; on trouve ainsi $n' = 127\,000$. Le rapport n'/n serait ainsi très élevé, comme nous l'avions admis initialement.

(*) Séance du 12 mars 1956.

([1]) L. Néel, Rapport présenté au *Xe Conseil Solvay* (13-17 septembre 1954, p. 251, Stoops, éditeur, Bruxelles, 1955).

([2]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, p. 225.

([3]) F. Trombe, *J. Recherches C. N. R. S.*, n° **23**, 1953, p. 61.

([4]) C. Guillaud, *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 223; A. P. J. Meyer et P. Taglang, *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 63 S.

([5]) L. Néel, *Ann. Phys.*, **5**, 1936, p. 232.

([6]) J. Van den Handel, H. M. Gisman et N. J. Poulis, *Physica*, **18**, 1952, p. 862; N. J. Poulis et G. E. G. Hardeman, *Physica*, **20**, 1954, p. 7.

([7]) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 961 et 1611; *J. Phys. Rad.*, 1956 (sous presse).

([8]) Cité par Meyer et Taglang (*loc. cit.*).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Observation d'hyperfragments.* Note (*) de

MM. **Louis Leprince-Ringuet**, **Jean Crussard**, Mlle **Violette Fouché**, MM. **James Hennessy**, **Georges Kayas**, **Daniel Morellet** et Mme **Françoise Renard**.

Plusieurs hyperfragments, dont certains ont été décrits au Congrès International de Pise (1955), ont été trouvés au cours du dépouillement de plaques exposées au faisceau de protons de 6,2 BeV du bevatron de Berkeley ([1]). En

outre, deux cas intéressants proviennent de plaques exposées au rayonnement cosmique de haute altitude au Texas.

Parmi les hyperfragments trouvés, 15 se désintègrent de façon non mésonique et 5 de façon mésonique. Toutes les désintégrations sont compatibles avec l'hypothèse d'un hypéron Λ^0 lié à un noyau.

1. *Désintégration non mésonique.* — L'origine de l'un de ces événements est une étoile d'absorption de méson K négatif. Cette source est étudiée ailleurs [1]. Les autres sources sont des étoiles ordinaires.

Les traces produites par les fragments sont en général très courtes (5 à 10 μ) et peuvent correspondre à des noyaux lourds (noyaux de recul). Quatre fragments ont un parcours suffisant (40 à 150 μ) pour permettre une estimation de leur charge ($Z \geq 4$; ≥ 2 ; 3-4, 5 ; 5, 6).

Dans ces cas, il y a émission de particules neutres en nombre inconnu : il est impossible de faire un bilan d'énergie, donc de calculer l'énergie de liaison du Λ^0.

2. *Désintégration mésonique.* — Le tableau ci-dessous résume les données relatives aux cinq événements à désintégration mésonique (**).

	Hyperfragment.			Secondaires.				
N°	Source.	Z.	Long trace (μ).	Nature.	Longueur (μ).	Énergie (MeV).	Interprétations.	Énergie de liaison du Λ^0 (MeV).
F_3....	$16 + 2p$	1	740	π^-	18 540	$33,5 \pm 1,1$	$_\Lambda^2H \to {}^1H + p + \pi^-$	$-1,0 \pm 1,2$
				p	127	4,2	$_\Lambda^3H \to {}^2H + p + \pi^-$	
				recul	< 1	0,1	$_\Lambda^4H \to {}^3H + p + \pi^-$	
F_4....	$20 + 0p$	2 ou 3	144	π^-	8 850	$21,7 \pm 0,8$	$_\Lambda^4He \to {}^3He + p + \pi^-$	$5,7 \pm 0,9$ (He)
				p	445	8,8	$_\Lambda^5He \to {}^4He + p + \pi^-$	
				recul	1 à 2	0,6 (He) (*)	$_\Lambda^7Li \to {}^6Li + p + \pi^-$	$6,1 \pm 0,9$ (Li)
						0,3 (Li)	$_\Lambda^8Li \to {}^7Li + p + \pi^-$	
F_6....	$6 + 0n$	1	384	π	$> 34\,000$	$54,5 \pm 2,4$	$_\Lambda^4H \to {}^4He + \pi^-$	$0,4 \pm 2,4$
				α	$8,7 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$		
F_7....	$26 + 2p$	2	36	π^-	13 350	$27,6 \pm 1$	$_\Lambda^5He \to {}^4He + p + \pi^-$	$1,3 \pm 1,0$
				p	139	$4,4 \pm 0,1$		
				α	$13,4 \pm 1$	$3,6 \pm 0,2$		
F_{24}...	$22 + 2p$	1	22 500	π^-	39 450	$53,6 \pm 0,9$	$_\Lambda^4H \to {}^4He + \pi^-$	$1,4 \pm 0,9$
				α	$8,4 \pm 0;8$	2,5		

(*) Nombres calculés par l'équilibre des moments.

(**) L'énergie de désintégration de Λ^0 a été prise égale à $36,9 \pm 0,2$ MeV. Les énergies sont déduites des parcours en utilisant la relation de Baroni et al. [2]. Les valeurs de l'énergie de liaison du Λ^0 données à la Conférence de Pise pour F_3, F_4, F_6 et F_7 sont légèrement différentes, car elles correspondent à $37,2 \pm 0,1$ MeV pour l'énergie de désintégration du Λ^0 et à la courbe de Baroni et al. un peu modifiée.

Remarques. — 1° F_3 (Texas). — La direction du noyau de recul est en accord avec une désintégration en trois corps. De plus, l'énergie cinétique visible semble trop élevée pour qu'il y ait en plus un neutron.

2° F_4 (Texas). — La trace du fragment présente trois rayons δ et aucune lacune. Ceci n'est possible qu'avec $Z = 2$ ou 3. La direction du noyau de recul est, dans la limite des erreurs de mesure, opposée à la résultante des moments des deux autres traces de l'étoile. Mais ce noyau de recul est trop court pour que l'on puisse distinguer entre les hypothèses figurant au tableau.

3° F_6 (Berkeley). — La trace du fragment indique que $Z = 1$. Dans ce cas, le π doit être négatif et le noyau de recul ne peut être qu'un hélium. Le π^- a l'énergie caractéristique de la désintégration : ${}^4H \rightarrow {}^4He + \pi^-$ (3), (4), (5).

4° F^7 (Berkeley). — La trace du fragment est trop courte pour que l'on puisse estimer sa charge. Les trois traces secondaires étant coplanaires aux erreurs près, on peut supposer une désintégration en trois corps. Les moments s'équilibrent en supposant que la deuxième trace est un proton et la troisième un hélium et seulement dans ce cas. Le moment de la troisième, déduit des deux autres, est alors 162 ± 5 MeV/c. D'après les courbes moment-parcours données par J. P. Longchamp (6) pour les α dans les émulsions Kodak NTA (très analogues aux Ilford G5), ceci correspond aux parcours

$$R_{{}^3He} = 19,2 \pm 1,6\,\mu, \qquad R_{{}^4He} = 12,5 \pm 0,5\,\mu.$$

Seule la deuxième valeur est en bon accord avec la longueur trouvée, ce qui montre que le fragment est un ${}_\Lambda{}^5He$ et non un ${}_\Lambda{}^4He$.

5° F_{24} (Berkeley). — Le parcours de ce fragment est, à notre connaissance, le plus long observé jusqu'ici dans les émulsions. L'aspect du fragment indique la charge $Z = 1$. La désintégration est tout à fait semblable à celle de F_6, du type ${}_\Lambda{}^4H \rightarrow {}^4He + \pi^-$. Son énergie au départ est $E = 154$ MeV, son temps de vol est de $3,7 \cdot 10^{-10}$ s. Un autre hyperfragment de grande énergie a été signalé par Castagnoli et al. (7). La longueur de la trace du fragment est 5800 μ, et les auteurs pensent que ce dernier est un ${}_\Lambda{}^4H$ ou, plus vraisemblablement, un ${}_\Lambda{}^3H$. Il faut également rapprocher ces hyperfragments de grande énergie des cas signalés dans la chambre de Wilson (8), (9).

Il peut sembler étonnant qu'un fragment dont l'énergie de liaison n'excède pas quelques mégaélectrons-volts puisse quitter un noyau avec une énergie aussi grande. On peut imaginer pour rendre compte de cet événement, soit l'adjonction d'un Λ^0 créé par le proton à un triton préexistant dans le noyau, soit une interaction du type $p + \alpha \rightarrow {}_\Lambda{}^4H + p + K^+$. Malheureusement la géométrie de l'étoile source ne permet pas de justifier l'une ou l'autre hypothèse.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) J. Crussard, V. Fouché, J. Hennessy, G. Kayas, L. Leprince-Ringuet, D. Morellet et F. Renard, à paraître au *Nuovo Cimento*.

(2) G. Baroni, C. Castagnoli, G. Cortini, C. Franzinetti et A. Manfredini, *C. E. R. N. Bsq.*, 1954.

(3) M. W. Friedlander, D. Keefe et M. G. K. Menon, *Nuovo Cimento*, 2, 1955, p. 663.

(4) O. Haugerud et S. O. Sörensen, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1946.
(5) M. Schein, D. M. Haskin et D. Leenow, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1455.
(6) *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 89.
(7) C. Castagnoli, G. Cortini et C. Franzinetti, *Nuovo Cimento*, 2, 1955, p. 550.
(8) J. D. Sorrels, G. H. Trilling et R. B. Leighton, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1485.
(9) G. Alexander et al., *Nuovo Cimento*, 2, 1955, p. 365.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Phénomènes d'amixie dans les intercroisements de souches géographiques, indifférenciées extérieurement, du Moustique commun tropical* Culex fatigans *Wied.* Note de M. **Émile Roubaud**.

Les expériences d'intercroisement effectuées avec des souches géographiques diverses non différenciées de *Culex fatigans* Wied. ont fait ressortir des effets d'incompatibilité aussi marqués et de même nature que ceux que l'on observe dans les mélanges génétiques des diverses entités différenciées du complexe *pipiens* ou dans l'hybridation du *fatigans* avec ce dernier.

Le Moustique commun tropical *Culex fatigans* Wied. présente une répartition géographique particulièrement étendue dans les régions chaudes de l'Ancien et du Nouveau monde. Cependant cette espèce qui se substitue en pays tropicaux à notre *C. pipiens* paléarctique et néarctique, n'a jamais offert, comme ce dernier, entre ses divers peuplements, de différenciations hétérotypiques permettant de caractériser des races ou sous-espèces définies, ainsi qu'il est de règle pour les espèces culicidiennes pourvues d'une vaste dispersion.

Dès 1940, pourtant, j'avais fait ressortir (1) en comparant, du point de vue de leurs préférences trophiques, deux souches de *fatigans* originaires l'une du Tonkin, l'autre des Indes, des différences accusées et stables, permettant de suspecter entre ces deux souches, une diversité d'ordre biotypique.

Dans le but de reconnaître s'il existe une hétérogénéité de cet ordre entre les peuplements en apparence identiques, mais géographiquement séparés du *fatigans*, j'ai soumis à l'épreuve des intercroisements trois souches de ce Culex :

a. une souche provenant de l'Afrique Occidentale française (Dakar) (2);
b. une souche originaire de l'Afrique Équatoriale (Brazzaville) (3);
c. une souche océanienne (Nouméa) (4).

Les résultats généraux obtenus peuvent s'exprimer comme suit :

1° Dans les deux sens, les croisements sont fertiles entre la souche *b* (Brazzaville) et la souche *c* océanienne. Cependant, une certaine réduction s'observe parfois, mais irrégulièrement, dans le nombre des éclosions larvaires chez les hybrides.

2° Si l'on intercroise les deux souches africaines, l'opposition est beau-

coup plus forte. Dans le sens ♂♂ Brazzaville × ♀♀ Dakar, il existe une incompatibilité totale. Malgré fertilisation normale des ♀♀, les pontes obtenues sont *toutes non viables*. Sur près de 400 œufs hybrides produits, aucune éclosion n'a pu être constatée. A l'examen de ces œufs bloqués, on constate qu'ils sont occupés par des larves léthales ou des embryons morts. Les ♂♂ de souche *b* sont donc capables de fertiliser les œufs de *a*, mais développent dans la descendance produite une influence rapidement mortelle.

Dans ce sens de croisement, une barrière fondamentale d'amixie s'oppose donc au mélange des deux souches africaines. Par contre, dans le sens ♂♂ Dakar × ♀♀ Brazzaville, l'hybridation demeure possible (sur 155 œufs hybrides obtenus, 137 éclosions).

3° Les ♂♂ de la souche Brazzaville, inaptes à produire une descendance viable avec les ♀♀ de la souche Dakar, s'hybrident cependant assez normalement, comme on l'a vu, avec les ♀♀ océaniennes. Par contre, les intercroisements réalisés entre ♂♂ de la souche Dakar et ♀♀ océaniennes donnent le même résultat de blocage que dans le mélange ♂♂ Brazzaville × ♀♀ Dakar. Sur 242 œufs obtenus de ♀♀ de Nouméa fertilisées par ♂♂ Dakarois, *aucune éclosion n'a* été obtenue. Les ♂♂ Dakar ont exercé, sur la descendance des femelles océaniennes, la même influence mortelle que les ♂♂ de Brazzaville chez les ♀♀ de Dakar : mortalité totale des œufs embryonnés ou des larves primaires dans l'œuf.

Ainsi, des phénomènes prononcés d'amixie tendent à s'opposer au mélange des diverses populations géographiques du *fatigans*. Ces phénomènes sont de même nature et de même signification que ceux que l'on peut constater dans les intercroisements spécifiques ou raciaux du *complexe pipiens*. Les faits d'incompatibilité entre ces populations culicidiennes diverses se présentent toujours avec le même caractère : la barrière d'amixie ne repose pas sur l'inaptitude des ♂♂ à fertiliser les ♀♀ hétérozygotes, mais sur les influences léthales introduites par les ♂♂ hétérozygotes dans la descendance en cours de développement, dans l'œuf.

On tend aujourd'hui à inclure le *fatigans* dans le complexe *pipiens*. L'hybridation est, en effet, théoriquement possible entre ces deux *Culex* et paraît même se réaliser dans la nature ([5]). J'ai cependant montré que les possibilités de mélanges génétiques entre *fatigans* et *pipiens* sont, en fait, extrêmement limitées en raison du grand nombre de pontes non viables qui résultent des intercroisements ([6]) de ces deux formes, d'ailleurs différenciables en tant qu'espèces.

La constatation, chez le *fatigans* lui-même, dans ses différentes souches géographiques, d'une hétérogénéité biotypique foncière révélée par le test des croisements, mais qui, pour le moment, a échappé aux expressions

taxonomistes, autoriserait à concevoir valablement un complexe *fatigans*, distinct spécifiquement du précédent.

(1) *Bull. Soc. Path. exot.*, 33, n° 1, 11 décembre 1940, p. 415.
(2) Due à M. E. Abonnenc, de l'Institut des Hautes Études à Dakar.
(3) Adressée par le Docteur L. Maillot de l'Institut d'Études Centrafricaines.
(4) Envoyée par M. J. Rageau de l'Institut français d'Océanie.
(5) Kitzmiller, *Rev. Brasil. Malar. Doenças Tropic.*, 5, n° 4, 1953, p. 338.
(6) É. Roubaud, *Riv. di Parassitol.*, 15, n° 4, octobre 1954, p. 621-638.

En déposant sur le bureau de l'Académie le tome II de l'*Encyclopédie française* consacré à la Physique, M. **Louis de Broglie** s'exprime en ces termes :

« Lorsqu'il y a vingt ans, M. de Monzie, alors ministre de l'Éducation nationale eut la belle et audacieuse idée de brosser dans le cadre d'une nouvelle Encyclopédie française une fresque de l'ensemble des connaissances et de la civilisation humaines au milieu du XXe siècle, la Physique devait nécessairement y occuper une place d'honneur. Tandis que sortaient les premiers volumes de cette grande œuvre, la préparation du volume qui devait être consacré à la Physique fut confiée à notre regretté Confrère Paul Langevin qui connaissait admirablement les progrès de la Physique contemporaine auxquels il avait lui-même beaucoup contribué et dont le vaste esprit, ami des idées générales, paraissait particulièrement apte à cette tâche. Des collaborateurs éventuels pour ce volume furent désignés et d'accord avec eux, un plan fut alors établi. Mais les tristes événements de 1939 et des années suivantes interrompirent pour longtemps la rédaction de l'Ouvrage projeté.

Il y a environ trois ans, sur l'initiative de M. le Président André Marie, alors ministre de l'Éducation nationale, la grande œuvre fut reprise avec la collaboration de la maison Larousse. Le Comité de l'Encyclopédie française fut reconstitué sous la présidence de M. Lucien Febvre et M. Gaston Berger, directeur général de l'Enseignement supérieur, voulut bien assumer la lourde tâche de diriger la publication de l'ensemble des nouveaux volumes à paraître. M. Gaston Berger et le Comité de l'Encyclopédie m'ont fait alors le grand honneur de me demander de reprendre la publication que Paul Langevin n'avait pas pu mener à son terme et de diriger la rédaction du volume de Physique.

Plus de 40 auteurs ont collaboré à cette rédaction. En parcourant la liste de leurs noms, on pourra voir que ce sont tous des savants de haute classe dont plusieurs font d'ailleurs partie de notre Compagnie, en particulier, l'importante section consacrée à la Physique nucléaire a été rédigée

en collaboration avec son mari, notre confrère M. Frédéric Joliot, par Mme Irène Joliot-Curie, dont la mort prématurée vient de mettre en deuil la science française tout entière. Grâce à tous ces savants, le travail a pu être mené à bien et le lustre de leurs noms est la meilleure garantie de la valeur de l'Ouvrage.

Les manuscrits une fois rassemblés, il a fallu accomplir un long travail de collationnement et d'ajustement, puis assurer avec le concours des auteurs la correction des épreuves. Ce travail a été effectué, en liaison avec la maison Larousse, par le dévoué secrétaire de l'Encyclopédie française, M. Robichez, avec l'aide de mon ancien élève, aujourd'hui professeur à l'École centrale, M. Michel Cazin.

L'Ouvrage est édité. Il semble bien se présenter. La valeur des auteurs répond de la qualité des textes qu'il contient : de belles planches illustrent certains de ces textes et les rendront pour le lecteur plus vivants et plus attrayants. Nous espérons que ce livre sera de nature à intéresser et à instruire non seulement les physiciens mais un large public cultivé. »

M. **Robert Courrier** dépose sur le Bureau, pour la bibliothèque de l'Institut, un livre de M. Herbert Tuchmann-Duplessis ayant pour titre : *Hormones hypophysaires somatotrope et corticotrope, croissance et métabolisme.*

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre non résidant, en remplacement de M. *Maurice Gignoux*, décédé.

Le nombre de votants étant de 68, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages
M. Albert Vandel	38
M. Gaston Delépine	19
M. Jean Andrieux	9
M. Léon Moret	2

M. **Albert Vandel**, ayant obtenu la majorité des suffrages est proclamé élu. Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Henrik Lundegardh** est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *Selman Waksman*, élu Associé étranger.

Dans la formation d'une liste de deux candidats à chacune des deux Chaires déclarées vacantes au Collège de France,

concernant la Chaire d'Algèbre et Géométrie, pour la première ligne, M. **Jean-Pierre Serre** obtient 58 suffrages; pour la seconde ligne, M. **René Thom** obtient 43 suffrages; il y a 9 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne............... M. **Jean-Pierre Serre**.
En seconde ligne................ M. **René Thom**.

concernant la Chaire de Chimie organique des hormones, pour la première ligne, M. **Alain Horeau** obtient 54 suffrages; pour la seconde ligne, M. **Raymond Michel** obtient 46 suffrages; il y a un bulletin blanc et 2 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne............... M. **Alain Horeau**.
En seconde ligne................ M. **Raymond. Michel**.

CORRESPONDANCE.

La **Sociedad Española de Cibernética** annonce la prochaine réunion à Madrid d'un *Congrès de Cibernétique*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Faune de l'Union française* (ancienne faune de l'Empire français) XVI. *Oiseaux de l'Afrique tropicale* (Première partie), par le Docteur Georges Bouet.

2° Conseil international des Unions scientifiques. Union géodésique et géophysique internationale. Association de séismologie et de physique de l'intérieur de la Terre. *Comptes rendus des séances de la Xe Conférence réunie à Rome du 14 au 25 septembre* 1954, rédigés par le Secrétaire J.-P. Rothé.

3° Ministère de la France d'Outre-Mer. *Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer. Organisation-activités* 1944-1955.

4° Service géologique du Congo Belge et du Ruanda Urundi. *Carte géologique de Léopoldville. Esquisse géologique du sous-sol de Léopoldville d'après les sondages* (1947-1955), dressée par A. Egoroff.

5° Id. *Observations géologiques*, par A. Egoroff et J. Snel.

6° *Promenade géologique à Léopoldville*.

7° ROWLAND HILL. *Fasern aus syntethischen polymeren.*

8° *Contribution to the study of the variation of the azimuth of the meridian circles,* par D. N. KATSIS. (En langue grecque).

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Des antinomies classiques à la Logique de Mme Février-Destouches.* Note de M. **FRANÇOIS MOCH**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les antinomies classiques sont éliminées dès que l'on reconnaît que des phrases d'un type déterminé ne sont pas des « propositions » au sens de la Logique bivalente (1). Cela revient à classer les phrases en trois catégories, c'est-à-dire à adopter une logique trivalente. Ses matrices, déterminées par son contenu intuitif, sont celles que Mme Février-Destouches a introduites pour rendre compte des propriétés des corpuscules.

1. Dans une Note antérieure, on a montré que les antinomies classiques s'évanouissent dès que l'on reconnaît pour propositions (de la Logique bivalente classique) les seules phrases intelligibles et formalisables : un symbole introduit dans une proposition ou dans une formule logique ne peut être considérée comme représentant une proposition (soumise à la Logique bivalente) que s'il existe en tant qu'objet abstrait, c'est-à-dire si on ne lui suppose que des propriétés compatibles.

On est donc amené à classer les phrases en trois catégories, selon que ce sont des propositions acceptées, ou des propositions rejetées, ou des phrases qui ne sont pas des propositions. Formellement et intuitivement, il revient au même de considérer toutes les phrases grammaticalement correctes comme les propositions d'une Logique trivalente qui tantôt les accepte (valeur A), tantôt les rejette (valeur R), tantôt les méprise (valeur M).

2. Les opérations d'une telle Logique sont les suivantes (lorsque les valeurs en cause sont uniquement celles de la Logique bivalente, A et R, le résultat est celui de cette Logique). La négation d'une proposition méprisée est une proposition méprisée. Une conjonction (produit logique) ne sera en général acceptée que si ses deux termes le sont; elle sera méprisée dès qu'un de ses termes l'est; rejetée dans tout autre cas. Une disjonction (somme logique) ne sera méprisée que si ses deux termes le sont; elle sera acceptée dès qu'un de ses termes l'est; rejetée dans tout autre cas.

Mais il peut arriver que le produit logique de deux propositions de valeur quelconque doive être méprisé; c'est précisément celui qui conduit aux antinomies classiques. Soit par exemple la proposition : « J'appelle P la proposition que j'énonce » et d'autre part la proposition : « P est fausse ». Chacune d'elles peut *a priori* avoir n'importe quelle valeur; mais leur produit logique : « J'appelle P la proposition que j'énonce, et P est fausse » n'est autre que le paradoxe du Menteur : elle est méprisée.

Il suffit de traduire en matrices ce qui vient d'être dit pour retrouver trois matrices fondamentales de la Logique « mieux adaptée aux propositions atomiques que la Logique usuelle et fondée sur les relations d'incertitude d'Heisenberg », la Logique trivalente de Mme Février-Destouches (Entretiens d'Amersfoort, 1938). Les deux premières opérations sont le produit de propositions composables, et la somme sans exclusion; la troisième est le produit de propositions non composables. La négation N de Mme Février-Destouches permute l'acceptation et le rejet (comme celle du paragraphe 2), sa négation I permute l'acceptation et le mépris. Son identité forte n'est acceptée que si les deux valeurs sont les mêmes, elle est rejetée dans tout autre cas (elle n'est donc jamais méprisée); son identité faible ne s'en distingue que parce qu'elle est acceptée quand une des valeurs est le rejet et l'autre le mépris. Son opérateur $\sim$ change toutes les valeurs. Son implication forte P) Q est acceptée si Q est acceptée en même temps que P, et n'est pas méprisée quand P est seulement rejetée. Toutes ces données concordent parfaitement avec le sens intuitif des termes employés dans la présente Note.

Ainsi, des considérations de Logique purement formelles et intuitives auxquelles conduit la discussion des antinomies classiques, aboutissent à la Logique que Mme Février-Destouches a édifiée pour rendre compte des propriétés des objets corpusculaires : le formel et l'intuitif, à l'échelle microscopique comme à l'échelle macroscopique, retrouvent dans la Logique « la Physique de l'objet quelconque », selon la formule de M. Gonseth.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1402.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur certaines fonctions associées aux bases de polynomes et leur utilisation à la définition des séries de base et à l'étude de l'effectivité de ces bases.* I. *La définition des séries de base.* Note de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

1. Nous nous proposons de généraliser les résultats de Cannon et de Hassab Elnabi relatifs à l'effectivité des bases de polynomes (1).

Le plan complexe sera supposé contenir le point à l'infini, la relation d'inclusion sera prise au sens large, le complémentaire par rapport au plan complexe d'un ensemble A sera désigné par $\complement A$, son adhérence sera désignée par $\bar{A}$. Dans tout ce travail E est un ensemble borné. E et $\complement E$ sont connexes. De plus quels que soient les domaines Δ et Δ' contenant respectivement E et $\complement E$, nous supposerons qu'il existe des domaines simplement connexes Δ_1

et Δ'_1 vérifiant

$$E \subset \Delta_1 \subset \Delta \quad \text{et} \quad \complement E \subset \Delta'_1 \subset \Delta'.$$

Une fonction sera dite holomorphe sur un ensemble lorsqu'elle est holomorphe dans un domaine contenant cet ensemble. Nous dirons qu'un domaine D est *régulier* s'il est borné, simplement connexe ainsi que $\complement \overline{D}$, et si la fonction $x = \theta(X)$, admettant un pôle simple à l'origine, qui définit une application conforme biunivoque $X \to x$ du cercle $(C)(|X| < 1)$ sur $\complement \overline{D}$, est holomorphe sur l'ensemble $0 < |X| \leq 1$. La fonction inverse de $\theta(X)$ sera $X = \omega(x)$, elle est prolongeable au-delà de la frontière de $\complement \overline{D}$.

La définition d'une base de polynomes est celle donnée dans l'Ouvrage cité plus haut. Cette définition permet de poser d'une manière unique :

$$(1) \qquad (z - z_0)^n = \sum_{m=0}^{\infty} \pi_{nm}(z_0) p_m(z) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \qquad \text{et} \qquad \pi_{nm}(0) = \pi_{nm}$$

et, $\{P_n(z)\}$ étant la suite des polynomes de Faber associés au domaine régulier D :

$$(2) \qquad P_n(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \pi'_{nm} p_m(z) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots ; \text{ les } \pi'_{nm} \text{ dépendant de D}).$$

Dans chacune des relations (1) et (2), les nombres $\pi_{nm}(z_0)$ et π'_{nm} sont nuls à partir d'une certaine valeur de m dépendant de n et de z_0 ou de D.

2. *Les fonctions* $\varphi_m(x)$. — Si pour une valeur finie donnée de z_0, la série $\sum_{n=0}^{\infty} \pi_{nm}(z_0)/(x - z_0)^{n-1}$ converge dans un voisinage de l'infini, il en est de même pour toute autre valeur de z_0 et sa somme définit une fonction analytique de x indépendante de z_0. Nous désignerons cette fonction analytique de x par $\varphi_m(x)$.

Théorème 1. — *D étant un domaine régulier,* $\omega(x)$ *la fonction définie plus haut, si la série* $\sum_{n=0}^{\infty} \pi'_{nm} X^{n-1}$ *converge dans le cercle* (C) *et y définit une fonction* $g_m(X)$ *holomorphe dans* (C) *sauf peut-être à l'origine, qui est alors un pôle simple, la fonction* $\varphi_m(x)$ *est holomorphe dans* $\complement \overline{D}$ *et l'on a dans cet ensemble*

$$\varphi_m(x) = g_m[\omega(x)]\omega'(x).$$

Théorème 2. — *Les notations étant les mêmes que précédemment,* $\theta(X)$ *étant la fonction inverse de* $\omega(x)$, *si la fonction* $\varphi_m(x)$ *est holomorphe dans* $\complement \overline{D}$, *alors la série* $\sum_{n=0}^{\infty} \pi'_{nm} X^{n-1}$, *converge dans* (C), *sa somme y définit une fonction* $g_m(X)$

holomorphe, sauf peut-être à l'origine, et l'on a dans (C) :

$$g_m(X) \equiv \varphi_m[\theta(X)]\theta'(X).$$

3. *Les séries de base des fonctions holomorphes sur* E. — Nous désignons par $\mathcal{E}_m$ un ensemble de domaines réguliers qui possède les trois propriétés suivantes :

A. Il existe une application $\mathcal{F}_m$ de $\complement E$ sur $\mathcal{E}_m$ telle que l'image de $\complement E$ soit $\mathcal{E}_m$ lui-même; de plus, D désignant l'image de x, si $D \supset E$, x appartient à la frontière de D, si D ne contient pas E, x est intérieur à $\complement \overline{D}$.

B. La réunion des domaines $\complement \overline{D} (D \in \mathcal{E}_m)$ contient $\complement \overline{E}$.

C. Si $x \in \complement E$, s'il existe des domaines $D \in \mathcal{E}_m$ admettant x comme point frontière et contenant E, et si parmi ces domaines il n'en existe aucun qui soit contenu dans tous les autres, alors x est intérieur à la réunion des domaines $\complement \overline{D} (D \in \mathcal{E}_m)$.

Étant donné une fonction $f(z)$ holomorphe sur E, chaque ensemble $\mathcal{E}_m$ permet de lui associer 0, 1, ou plusieurs nombres définis comme suit, nous les appellerons les nombres $\mathcal{A}_m$ associés à $f(z)$:

a. Si $f(z)$ est un polynome, elle s'écrit d'une manière unique sous la forme $\sum_{\mu=0}^{\infty} A_\mu p_\mu(z)$ avec $A_\mu = 0$ à partir d'un certain rang. Il existe dans ce cas un nombre $\mathcal{A}_m$ unique, c'est A_m.

b. Si $f(z) = 1/(x_0 - z)$ $\left(x_0 \in \complement E\right)$, si D est l'image de x_0 par $\mathcal{F}_m$ deux cas sont possibles :

Premier cas : $x_0 \in \complement \overline{D}$, il existe un nombre $\mathcal{A}_m$ associé à $f(z)$ si $\varphi_m(x)$ est holomorphe dans $\complement \overline{D}$ et ce nombre est unique, il est par définition égal à $\varphi_m(x_0)$.

Deuxième cas : x_0 appartient à la frontière de D. Si $\varphi_m(x)$ est holomorphe dans $\complement \overline{D}$ et converge uniformément vers A_m dans tout angle de sommet x_0 qui au voisinage de x_0 est intérieur à $\complement \overline{D}$, le nombre $\mathcal{A}_m$ associé à $f(z)$ est égal à A_m et par définition est unique.

c. Si $f(z)$ est holomorphe dans D' vérifiant $E \subset D' \in \mathcal{E}_m$, mais n'appartient pas aux classes précédentes, si son développement de Faber dans D' est $\sum_{n=0}^{\infty} b_n P_n(z)$, si $\sum_{j=1}^{\infty} \pi'_{nm} b_n = A_m$, A_m est un nombre $\mathcal{A}_m$ associé à $f(z)$.

d. Si $f(z) = \sum_{j=1}^{n} \lambda_j f_j(z)$, les fonctions $f_j(z)$ appartenant à la réunion des

classes précédentes, et si elles admettent des nombres $\mathfrak{A}_m$, soit A_{jm} $(j=1, 2, \ldots, n)$, le nombre $A_m = \sum_{j=1}^{n} \lambda_j A_{jm}$ sera alors un nombre $\mathfrak{A}_m$ associé à $f(z)$.

e. Si $f(z)$ n'appartient pas aux classes précédentes, il existe au moins une suite $f_n(z)$ de fonctions des classes précédentes qui converge vers $f(z)$ sur tout ensemble compact contenu dans un certain domaine contenant E. Si quel que soit n, il existe un nombre $\mathfrak{A}_m$ associé à $f_n(z)$, désignons-le par A_{nm}, et si $\lim_{n \to \infty} A_{nm} = A_m$, A_m sera un nombre $\mathfrak{A}_m$ associé à $f(z)$.

Étant donné une suite $\{\mathcal{E}_m\}$ $(m = 0, 1, 2, \ldots)$, si elle permet d'associer à $f(z)$ la suite $\{A_m\}$ de nombres $\mathfrak{A}_m$, la série $\sum_{m=0}^{\infty} A_m p_m(z)$ est une série de base de $f(z)$ relative à $\{\mathcal{E}_m\}$.

(1) *Cf.* WHITTAKER, *Sur les séries de base polynomes quelconques.*

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Solution élémentaire d'équations ultrahyperboliques à coefficients variables*. Note (*) de Mme **YVONNE FOURÈS-BRUHAT**, présentée par M. Jean Leray.

On construit une solution élémentaire d'équations du second ordre de type quelconque, à coefficients variables, en formant d'abord une paramétrix, distribution (1) ayant pour support le conoïde caractéristique, puis en résolvant une équation intégrale. Cette solution élémentaire permet de construire des solutions, au sens des distributions et au sens usuel.

1. On considère l'opérateur ultrahyperbolique à coefficients variables :

$$\text{(1)} \qquad Lu \equiv A^{ij}\frac{\partial^2 u}{\partial x^i \partial x^j} - A^{\alpha\beta}\frac{\partial^2 u}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} + B^r \frac{\partial u}{\partial x^r} + Cu$$

$$(i, j = 1, \ldots, n_1;\ \alpha, \beta = 1, \ldots, n_2;\ r = 1, \ldots, n_1 + n_2 = n);$$

où les coefficients A^{ij} et $A^{\alpha\beta}$, B^r, C ont des dérivées continues et bornées par rapport aux variables x^r jusqu'aux ordres respectivement n, $n-2$ et $(n/2)-2$. Les formes quadratiques $A^{ij}X_iX_j$ et $A^{\alpha\beta}X_\alpha X_\beta$ étant définies positives.

2. Les variétés caractéristiques de cet opérateur sont les solutions du système du premier ordre :

$$\text{(2)} \qquad \begin{cases} F \equiv A^{ij}p_ip_j - A^{\alpha\beta}p_\alpha p_\beta = 0, \\ p_i\, dx^i - p_\alpha\, dx^\alpha = 0. \end{cases}$$

Ce conoïde caractéristique de sommet M, Γ_M, est engendré par les caractéristiques de (2) issues de M, solutions de

$$\text{(3)} \qquad \frac{dx^i}{A^{ij}p_j} = \frac{-dp_i}{\dfrac{\partial F}{\partial x^i}} = \frac{dx^\alpha}{A^{\alpha\beta}p_\beta} = \frac{dp_\alpha}{\dfrac{\partial F}{\partial x^\alpha}} = d\lambda,$$

avec en $M(\lambda = 0)$

$$x^r = x_0^r, \qquad p_r = p_r^0 \qquad \text{et} \qquad F_0 \equiv A_0^{ij} p_i^0 p_j^0 - A_0^{\alpha\beta} p_\alpha^0 p_\beta^0 = 0$$

(p_i^0 et p_α^0 paramètres surabondants, paramètres effectifs θ_i et θ_α). On prend pour paramètres dans l'espace R_n les paramètres λ, μ, θ_i, θ_α tels que, $x^r(\lambda, \theta_i, \theta_\alpha)$ étant la solution de (3), on ait dans R_n :

$$x^i = x^i(\lambda, \theta_i, \theta_\alpha),$$
$$x^\alpha = x^\alpha(\mu, \theta_i, \theta_\alpha);$$

Γ_M a alors pour équation $\mu = \lambda$.

3. Transformant l'opérateur (1) dans les nouvelles variables, on a en désignant par $[\varphi]$ la restriction à Γ_M d'une fonction φ de R_n :

$$(4) \qquad \sum_{p=0}^{k} \sigma_p \left[\frac{\partial^p L u}{\partial \mu^p} \right] \equiv \mathcal{C}[u] + \sum_{p=1}^{k+1} \varpi_p \left[\frac{\partial^p u}{\partial \mu^p} \right] + \operatorname{div} \mathcal{H},$$

où les σ_p sont des fonctions définies sur Γ_M qu'on détermine par

$$\varpi_p = 0 \qquad (p = 1, \ldots, k+1).$$

Les $\varpi_p = 0$ sont des équations différentielles du premier ordre pour les σ_p, qu'on résout par récurrence à partir de $\varpi_{k+1} = 0$, et qui admettent une solution de la forme :

$$\sigma_p = \omega_p \lambda^{\frac{n}{2} - 2 + p - k}$$

où les ω_p sont des fonctions continues et bornées.

On déduit de (4), par intégration sur Γ_M, que les solutions $k+2$ fois différentiables, à support compact, de $Lu = \psi$ (ψ fonction k fois différentiable à support compact) vérifient, si $k = (n/2) - 2$ une identité de la forme

$$(5) \qquad K u = \int_{\Gamma_M} \cdots \int \left\{ \sum_{p=0}^{k} \sigma_p \left[\frac{\partial^p \psi}{\partial \mu^p} \right] - \mathcal{C}[u] \right\} d\lambda \, d\Omega_1 \, d\Omega_2$$

(K constante non nulle si n_1 et n_2 sont impairs).

4. La distribution, de support Γ_M, définie par le produit scalaire

$$(\sigma, \psi) = \int_{\Gamma_M} \cdots \int \left\{ \sum_{p=0}^{k} \sigma_p \left[\frac{\partial^p \psi}{\partial \mu^p} \right] \right\} d\lambda \, d\Omega_1 \, d\Omega_2$$

est une paramétrix pour l'opérateur L. On résout l'équation intégrale (5) : la solution est une fonctionnelle linéaire continue de ψ qu'on note :

$$u(x_0) = \int_{R_n} E_{x_0}(x) \psi(x) \, dx,$$

$E_{x_0}(x)$ est solution élémentaire de L^* en x_0 car on a :

$$L^* E_{x_0}(x) = \delta(x_0)$$

(L^* adjoint de L).

On vérifie directement que la distribution $E(x_0, x)$ définie dans l'espace produit $R_n \times R_n$ par le produit scalaire :

$$(E(x_0, x), \psi(x_0, x)) = \int_{R_n} \int_{R_n} E_{x_0}(x)\, \psi(x_0, x)\, dx\, dx_0$$

qui possède pour restriction ([2]) en x_0 la distribution $E_{x_0}(x)$ a aussi une restriction en x qui définit une fonction continue

$$\varphi(x) = \int_{R_n} E(x_0, x)\, \psi(x_0)\, dx_0,$$

$\varphi(x)$ est solution, au sens des distributions, de $L^*\varphi = \psi$. Si les coefficients de L, et ψ sont assez différentiables φ est solution usuelle.

(*) Séance du 20 février 1956.

([1]) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Hermann, 1950-1951.

([2]) *Cf.* J. Leray, *Hyperbolic Differential equations*, Inst. for Advanced Study, Princeton, 1951-1952, p. 198-201.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les transformations affines des variétés riemanniennes.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude du plus grand groupe connexe de transformations affines d'une variété riemannienne complète.

Hano, Kobayashi et Nomizu ([1]) ont récemment étudié les transformations affines des variétés riemanniennes complètes, à la suite d'un résultat de K. Yano ([2]) concernant le cas compact. Certains des raisonnements semblent un peu sommaires ou un peu compliqués et certains des résultats intéressants obtenus ne sont pas pleinement exploités. C'est pourquoi je suis amené à revenir sur ce sujet.

Étant donnée une variété riemannienne V (de classe C^∞), I(V) et A(V) désignent respectivement le groupe des isométries et le groupe des transformations affines (relativement à la connexion riemannienne) de la variété V. Ce sont des groupes de Lie pour la topologie naturelle ([3]). Nous désignons par $I_0(V)$ et $A_0(V)$ les plus grands groupes connexes, sous-groupes respectivement de I(V) et A(V).

1. Si V_m est une variété riemannienne de dimension m, soit T_x l'espace vectoriel tangent en $x \in V_m$, Ψ_x le groupe d'holonomie homogène en x,

S l'ensemble des sous-espaces U_x de T_x invariants par Ψ_x. Si $\mu \in A(V_m)$, soit l un chemin reliant x à $\mu^{-1}(x)$, $\tau(l)$ le transport le long de ce chemin. Nomizu [1] a montré que si $U_x \in S$, le sous-espace $s(\mu)U_x = \mu_0 \tau(e) U_x \in S$ est indépendant du choix de l et que l'application $\mu \rightarrow s(\mu)$ définit un homomorphisme de $A(V_m)$ dans le groupe des substitutions de S. Si Ψ_x induit sur U_x la représentation identité (resp. une représentation irréductible), il en est de même pour $s(\mu)U_x$.

Si V_m est *simplement connexe* (Ψ_x est confondu avec le groupe restreint σ_x), Borel et Lichnerowicz [4] ont établi que T_x admet une décomposition en somme directe de $(k+1)$ sous-espaces invariants par σ_x, deux à deux orthogonaux

$$T_x = \sum_{a=0}^{k} P_x^a \qquad (\dim P_x^a = q_a;\ q_a \geqq 2 \text{ pour } a \neq 0),$$

σ_x induisant l'identité sur P_x^0, une représentation irréductible sur P_x^a $(a \neq 0)$ et étant isomorphe au produit direct de ces représentations. Cette décomposition, unique en un sens clair, est dite la *décomposition canonique* de T_x vis-à-vis de la réductibilité. Des raisonnements de Nomizu, on déduit [5].

Théorème 1. — *Si la variété riemannienne V_m est simplement connexe, chacun des champs P^a de sous-espaces définis par la décomposition canonique est invariant par toute transformation affine de $A_0(V_m)$.*

2. Supposons V_m *complète* (mais non nécessairement simplement connexe) : Kobayashi [1] établit que sous cette hypothèse et si V_m n'est pas localement euclidienne, toute homothétie est nécessairement une isométrie; par suite *si V_m $(m \geqq 2)$ est complète et à groupe Ψ irréductible*, $A(V_m) = I(V_m)$.

3. Supposons V_m *complète et simplement connexe*. D'après Georges de Rham, V_m peut alors être identifiée au produit topologique et riemannien de $(k+1)$ variétés riemanniennes $W^a (a = 0, 1, \ldots, k)$ complètes, simplement connexes, W^0 étant euclidienne et $W^a (a \neq 0)$ irréductible, de dimension $\geqq 2$.

Tout point x peut être défini par ses projections x_a sur les $W^a (x = \{x_a\})$. Supposons V_m muni d'un recouvrement dont les ouverts sont produits d'ouverts des W^a, domaines de coordonnées locales (x^{ia}). Si $\mu \in A_0(V_m)$, à $x(x^i)$ correspond $y(y^j)$ [avec $y = \mu(x)$]. En exprimant que si $V \in P_x^b$, $\mu V \in P_y^b$ (théorème 1) on a $\partial y^{ja}/\partial x^{ib} = 0$ $(b \neq a)$; μ définit ainsi sur chaque W^a une application μ_a [avec $\mu(x) = \{\mu_a(x_a)\}$]. La considération de μ^{-1} montre que μ_a est une transformation de W^a qui est manifestement élément de $A_0(W^a)$. Si $\mu \in I_0(V_m)$, $\mu_a \in I_0(W^a)$. Pour $a \neq 0$, $A_0(W^a) = I_0(W^a)$ d'après 2. On en déduit

Théorème 2. — *Sur une variété riemannienne simplement connexe complète $V_m = W^0 \times W^1 \times \ldots \times W^k$ (W^0 euclidienne, W^a irréductible pour $a \neq 0$), le groupe $A_0(V_m)$ est identique au produit $A_0(W^0) \times I_0(W^1) \times \ldots \times I_0(W^k)$ opérant sur V_m d'une manière naturelle. En particulier si le groupe d'holonomie de V_m ne laisse aucun vecteur invariant,* $A_0(V_m) = I_0(V_m)$.

4. Étant donnée une variété riemanienne arbitraire V_m, soit $(\tilde{V}_m, p)$ son revêtement universel que l'on munira de la métrique image réciproque. Choisissons dans V_m un point x_0. Si $\mu \in A_0(V_m)$, traçons dans $A_0(V_m)$ un chemin $\mu_u(0 \leq u \leq 1\,;\ \mu_0 = e\,;\ \mu_1 = \mu)$ joignant l'identité à μ et, u étant fixé, soit l_u le chemin de V_m défini par $z(v) = \mu_v(x_0)(0 \leq v \leq u)$. A tout chemin $l(x_0, x)$ d'origine x_0, associons le chemin $\mu_u l(x_0, x).l_u$ joignant x_0 à $y = \mu_u(x)$. Sa classe d'homotopie $\tilde{y}_u$ ne dépend de $l(x_0, x)$ que par l'intermédiaire de la classe d'homotopie $\tilde{x}$ de ce chemin. Nous définissons ainsi sur $\tilde{V}_m$ une application $\tilde{\mu}_u(\tilde{x} \to \tilde{y}_u)$ satisfaisant à $p\,\tilde{\mu}_u = \mu_u p$. La considération de $\tilde{\mu}_u^{-1}$ montre que $\tilde{\mu}_u$ est une transformation de $\tilde{V}_m$ manifestement affine.

Théorème 3. — *Étant donnée une variété riemanienne* V_m *et son revêtement universel* $(\tilde{V}_m, p)$, *à toute transformation* $\mu \in A_0(V_m)$, *on peut associer une transformation* $\tilde{\mu} \in A_0(\tilde{V}_m)$ *telle que* $p\,\tilde{\mu} = \mu.p$.

5. Si V_m est complète, $\tilde{V}_m$ est complète, simplement connexe donc satisfait aux hypothèses du théorème 2. Supposons que σ ne laisse aucun vecteur invariant. On a alors $A_0(\tilde{V}_m) = I_0(\tilde{V}_m)$ et l'on déduit du théorème 3.

Théorème 4. — *Si* V_m *est une variété riemanienne complète dont le groupe d'holonomie homogène restreint ne laisse invariant aucun vecteur*, $A_0(V_m) = I_0(V_m)$.

L'hypothèse sur le groupe d'holonomie est inutile dans le cas compact, d'après le résultat de Yano.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) Kobayashi, *Nagoya Math. J.*, 9, 1955, p. 39-41 ; Nomizu, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1308 et *Nagoya Math. J.*, 9, 1955, p. 42-50.

(2) K. Yano, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 38-45.

(3) En ce qui concerne $I(V_m)$ *voir* Myers et Steenrod, *Ann. Math.*, **40**, 1939, p. 660. Pour $A(V_m)$ *voir* en particulier Hano et Morimoto, *Nagoya Math. J.*, 8, 1955, p. 72-81.

(4) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2332 ; *voir* aussi Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions*, Cremonese, Rome, 1955, p. 155-158.

(5) Un énoncé équivalent est donné par Nomizu sous l'hypothèse « complète » qui est inutile.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polygones croisés* (1).

Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Ayant établi dans ses deux dernières Notes une relation entre l'aire d'un polygone entier, non croisé ou simplement croisé, et le nombre de ses points entiers, l'auteur étend cette relation au polygone entier quelconque. Suivent quelques remarques sur les ovales.

Définitions. — Soit (P) un polygone entier, orienté, comportant comme seuls points multiples un nombre quelconque de points doubles, entiers ou non (2). On sait qu'une telle courbe détermine un certain nombre de domaines

partiels, qu'elle ne traverse plus et qu'elle limite complètement. A leurs aires $s_1, s_2, \ldots, s_m$, on peut attacher des cotes algébriques entières $c_1, c_2, \ldots c_m$, qu'on détermine de proche en proche par la règle classique suivante : on donne à l'aire illimitée extérieure au contour la cote o; de deux aires voisines, celle qui est à gauche de leur frontière commune a une cote supérieure d'une unité à celle qui est à sa droite. L'*aire algébrique* S de (P) est par définition égale à $\Sigma c_k s_k$.

A l'arc séparant s_p, s_q ($c_q = c_p + 1$) nous attribuons la cote $c_p + (1/2)$. En un point double quelconque s'opposent deux aires de même cote; nous lui donnons cette cote commune. Inscrivons à côté de chaque point entier du plan la cote de l'aire, de l'arc ou du point double qui le porte. Nous désignerons par *nombre algébrique des points entiers* de (P) la somme E des nombres incrits.

On sait que tout polygone (P) peut être remplacé par la réunion d'un certain nombre de lacets fermés sans point double. Nous affectons chaque lacet du coefficient (+ 1) ou (— 1), suivant que son contour [orienté par (P)] est de sens direct ou inverse. La somme n des coefficients sera appelée *nombre algébrique des lacets* de (P).

THÉORÈME. — *L'aire algébrique* S, *le nombre algébrique* n *des lacets et le nombre algébrique* E *des points entiers d'un polygone entier, orienté, avec un nombre quelconque de points doubles, sont liés par*

$$E = S + n. \tag{1}$$

1. *Cas où tous les lacets sont des polygones entiers.* — Chaque lacet (5, théorème 1) satisfait la relation $i_k + (p_k/2) = S_k + \varepsilon_k$, où i_k et p_k sont les nombres algébriques de ses points entiers intérieurs et périphériques, et ε_k est égal à (+ 1) ou à (— 1) suivant que le lacet est de sens direct ou inverse. En ajoutant membre à membre toutes ces relations, on obtient

$$\Sigma i_k + \frac{1}{2}\Sigma p_k = S + n.$$

Montrons que dans le premier membre tout point entier figure avec la même cote que dans E.

a. Le point entier ne se trouve sur le contour d'aucun lacet. — Il ne figure donc pas dans $(1/2)\Sigma p_k$, et il est compté dans Σi_k (comme l'aire s_p qui le porte) pour les seuls lacets qui le renferment, chaque fois avec la cote partielle (+ 1) ou (— 1), suivant le sens du lacet.

b. Le point entier se trouve sur le contour d'un seul lacet. — Le point est situé sur un arc séparant deux aires, dont l'une s_q est intérieure au lacet et l'autre s_p extérieure. Il est donc compté dans Σi_k avec les mêmes cotes partielles que s_p et dans $(1/2)\,\Sigma p_k$ avec la cote (+ 1/2) ou (— 1/2) suivant le sens du lacet-support, c'est-à-dire suivant que c_q est égal à $c_p + 1$ ou à $c_p - 1$. Si, pour fixer les idées, $c_q = c_p + 1$, la cote du point entier dans $\Sigma i_k + (1/2)\,\Sigma p_k$ est bien $c_p + 1/2$.

c. Le point entier M *se trouve sur deux lacets.* — Une des quatre aires qui se touchent en M est extérieure aux deux lacets, soit s_p. M est donc compté dans Σi_k avec les mêmes cotes partielles que s_p et dans Σp_k avec la cote $(\varepsilon/2)+(\varepsilon'/2)$, les signes de $\varepsilon=\pm 1$ et $\varepsilon'=\pm 1$ étant fournis par les sens des deux lacets. Or en examinant tous les cas de figure possibles, on voit que les deux lacets donnent toujours à deux aires opposées en M la cote $c_p+(\varepsilon+\varepsilon')/2$ [3].

2. *Certains lacets sont joints en des points non entiers, deux tels points de jointure étant toujours séparés sur le contour du polygone par un point entier au moins.* — Soit I un tel point de jonction de deux lacets l, l' : il est l'intersection de deux segments AA′, BB′, qui relient deux points entiers A, B de l à deux points entiers A′, B′ de l', et tels que A, A′ et B, B′ soient des points entiers consécutifs sur leur droites-supports. Si l'on ajoute IA′ et A′B au contour de l dont on supprime IB, et que l'on ajoute IB et BA′ à l' dont on supprime IA′, les lacets L, L′ obtenus n'ont plus de sommet non entier au voisinage de I. Or d'une part cette transformation ne modifie ni le nombre des lacets, ni l'aire algébrique S [car les aires des deux lacets, qu'ils soient de même sens ou non, s'accroissent l'un de (+ IBA′) l'autre de (— IBA′)], ni le nombre E (car les cotes des points entiers intérieurs au périphérique du triangle IAB subissent pour L et L′ des accroissements opposés). D'autre part on peut démontrer comme dans 1°, que la formule (1) s'applique, quand, successivement, tous les points de jonction non entiers ont été supprimés.

3. *Cas général.* — Nous ne pouvons examiner ici tous les cas à envisager. Ils se traitent de manière analogue à 2. Formons, par exemple, un polygone de la façon suivante : un segment AF porte comme seuls points entiers ses extrémités. Une ligne brisée entière ABCDEF coupe le segment aux points I, I′, I″ (I sur B C, I′ sur CD, I″ sur DE), l'ordre des points sur AF étant AII′I″F. Le polygone orienté ABCDEF est ainsi formé de quatre lacets. Remplaçons ABI et ICI′ par ABC et ACI′; puis ACI′ et I′DI″ par ACD et ADI‴; puis ADI″ et I″EF par ADE et AEF. Le polygone orienté se trouve remplacé finalement par les lacets entiers, orientés, ABC, ACD, ADE, AEF. Comme dans 2°, on voit facilement que pour l'ensemble de ces quatre lacets la formule (1) s'applique, et que leur substitution au polygone ne change pas n, S, E.

Corollaire. — *L'aire algébrique d'un polygone entier, orienté, avec un nombre quelconque de points doubles, est entière ou semi-entière.*

Car dans $S=E-n$, n est entier et E entier ou semi-entier.

Théorème. — *Si les cordes qui bissectent l'aire d'un ovale concourent, il a un centre de symétrie.*

Soit P le point de concours et AB, A′ B′ deux cordes par P. Le rapport des secteurs APA′, BPB′ est donc 1 ; en faisant tendre A′ B′ vers AB, on voit que $PA^2/PB^2=1$.

Coefficient de symetrie d'un ovale (O). — M. Besicovitch [4] appelle coefficient d'asymétrie la quantité $1-(s/S)$, où S est l'aire de (O) et s celle du plus

grand ovale à centre de symétrie intérieur à (O). Nous proposons d'appeler coefficient de symétrie *le rapport* $\lambda = S'/S$, S' *désignant l'aire du noyau de* (O), en sorte que $\lambda = 1$ si l'ovale a un centre de symétrie. Très probablement $\lambda \geq 2/3$; nous l'avons déjà montré pour certaines catégories d'ovales (4, théorèmes 1, 2 et 3) ([5]).

(*) Séance du 12 mars 1956.

([1]) Suite des Notes 1 à 6, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 483, 583 et 935; **241**, 1955, p. 274 et 686; **242**, 1956, p. 332.

([2]) Un point où le contour orienté passe deux fois sans s'y recouper n'est pas considéré comme un point double; nous supposons que le polygone ne possède pas de tel point.

([3]) Vu la restriction ([2]), les quatre aires qui se touchent en M ne peuvent être deux à deux de même cote.

([4]) *J. London Math. Soc.*, n° 23, 1948, p. 237.

([5]) Dans la Note 1 nous avons présumé que le volume critique d'un ovoïde centré à l'origine pourrait être $4^4/3^3 \# 9,5$. Cette valeur est trop petite, comme le montre l'exemple d'un tétraèdre OABC, dont le sommet O est entier, dont les directions OA, OB, OC sont principales du réseau et tel que $OA = OB = OC = 4$: son centre de gravité est le seul point entier intérieur et son volume est $4^3/6 \# 10,7$. Conjecture : le volume critique est $4^4/6$ dans E_3 et $(n+1)^n/n!$ dans E_n.

Autre démonstration du théorème : *si un triangle ne renferme d'autres points entiers d'un réseau que son centre de gravité* G, *son contour en porte* 9 *au plus* (3, théorème 1). Dans $i + p/2 = S + 1$ (5, théorème 1) $i = 1$ et $S \leq 4,5$, puisque le triangle est vide à G près (1, théorème fondamental). Donc $p \leq 9$.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la définition intrinsèque des vecteurs tangents à une variété de classe* C^r *lorsque* $1 \leq r < \infty$. Note (*) de M. **Georges Papy**, présentée par M. Jean Leray.

Nous avons établi ([1]) que la définition intrinsèque des vecteurs tangents utilisée par Chevalley ([2]) dans le cas analytique et par Ambrose and Singer ([3]) dans le cas C^∞, donne lieu à un espace tangent infinidimensionnel (et ce, quelle que soit la dimension finie n de la variété), lorsqu'on l'adapte de manière naturelle évidente ([4]) au cas des variétés de classe C^1.

Le but de la présente Note est de prouver qu'il en est encore ainsi lorsqu'on adapte cette définition au cas des variétés de classe C^r avec $1 \leq r < \infty$ ([5]).

1. Soit V une variété réelle de classe C^r, avec $1 \leq r < \infty$, et de dimension finie n. Soit p un point (fixe) de V. Soit A_0 l'algèbre des germes de fonctions (à valeurs réelles) continues en p et de classe C^r en tout point $q \neq p$ d'un voisinage de p qui peut dépendre de la fonction considérée. Soit A_0^0 l'idéal maximal de A_0 formé par les éléments de A_0 qui sont germes de fonctions nulles en p. Soit R le corps des nombres réels, que l'on identifiera aux germes de fonctions constantes au voisinage de p. On a donc $A_0 = R \oplus A_0^0$.

Dans la suite, on confondra sans danger germes et fonctions au voisinage de p.

Soit $x = (x^i)$ une carte locale au voisinage de p et V_x le sous-vectoriel A_0^0 engendré par les $\Delta x^i = x^i - x^i(p)$.

L'algèbre A_s, avec $1 \leqq s \leqq r$, des germes de fonctions de classe C^s en p, et de classe C^r en tout point $q \neq p$ d'un voisinage de p, est définie par

(1) $$A_s = R + V_x + (V_x)^2 + \ldots + (V_x)^s + (V_x)^s A_0^0,$$

expression qui ne dépend pas du choix de x, car la variété est de classe C^r avec $r \geqq s$.

En particulier, A_r est l'algèbre des germes de classe C^r au voisinage de p.

Posant

(2) $$A_s^0 = A_s \cap A_0^0,$$

il vient

(3) $$A_s^0 = V_x A_{s-1},$$

pour tout s tel que $1 \leqq s \leqq r$.

2. Désignons par

(4) $$Q_r^0 = (A_r^0)^2$$

le carré de l'idéal A_r^0 de A_0^0. Posons

(5) $$Q_r = R + Q_r^0$$

et définissons

(6) $$\delta = \lim \circ \Delta,$$

où Δ est la différence en p,

(7) $$\Delta : \quad A_r \to A_r^0 : \quad f \to \Delta f = f - f(p)$$

et où lim désigne l'homomorphisme canonique (d'algèbre)

(8) $$\lim = \lim_r : \quad A_r^0 \to \frac{A_r^0}{Q_r^0}.$$

En vertu de (4), l'algèbre $\lim A_r^0 = \delta A_r$ est à multiplication partout nulle; donc, pour tout couple f, g d'éléments de A_r, on a

(9) $$\delta f \, \delta g = 0,$$

d'où l'on tire immédiatement,

(10) $$\delta(fg) = f(p)\, \delta g + \delta f g(p).$$

3. Désignons par $\tilde{A}_s$ et $\tilde{A}_s^0$ les éléments de A_s et A_s^0, respectivement, qui, dans la carte x, s'expriment comme fonction de x^1 seulement. Il vient alors successivement

$$\begin{aligned}
\delta A_r &\cong \frac{A_r^0}{(A_r^0)^2} = \frac{V_x A_{r-1}}{(V_x)^2 (A_{r-1})^2} = \frac{V_x A_{r-1}}{V_x^2 A_{r-1}} \supseteq \frac{(x^1 - x^1(p))\, A_{r-1} + (V_x)^2 A_{r-1}}{(V_x)^2 A_{r-1}} \\
&\cong \frac{(x^1 - x^1(p))\, \tilde{A}_{r-1}}{(x^1 - x^1(p))^2\, \tilde{A}_{r-1}} \simeq \frac{\tilde{A}_{r-1}}{(x^1 - x^1(p))\, \tilde{A}_{r-1}} = \frac{R + \tilde{A}_{r-1}^0}{(x^1 - x^1(p))\, \tilde{A}_{r-1}} \supseteq \frac{\tilde{A}_{r-1}^0}{(x^1 - x^1(p))\, \tilde{A}_{r-1}} \\
&= \frac{(x^1 - x^1(p))\, \tilde{A}_{r-2}}{(x^1 - x^1(p))\, \tilde{A}_{r-1}} \simeq \frac{\tilde{A}_{r-2}}{\tilde{A}_{r-1}} = \frac{(x^1 - x^1(p))\, \tilde{A}_{r-3}}{(x^1 - x^1(p))\, \tilde{A}_{r-2}} \cong \frac{\tilde{A}_{r-3}}{\tilde{A}_{r-2}} \cong \frac{\tilde{A}_{r-3}^0}{\tilde{A}_{r-2}^0} \cong \cdots \cong \frac{\tilde{A}_0^0}{\tilde{A}_1^0}.
\end{aligned}$$

D'où [6]

(11) $$\dim \delta A_r = \infty.$$

4. Le dual algébrique (infinidimensionnel) $(\delta A_r)^\star = (A_r/Q_r)^\star$ de δA_r s'identifie canoniquement au sous-espace $Q_r^\perp$ (orthogonal à Q_r) du dual $A_r^\star$ de A_r en définissant, pour tout $t \in (\delta A_r)^\star$ et tout $f \in A_r$

(12) $$tf = t\delta f.$$

Compte tenu de (10), la relation (12) donne

(13) $$\begin{aligned} t(fg) = t(\delta(fg)) &= t(f(p)\,\delta g + \delta f g(p)) \\ &= f(p)\,t\delta g + (t\delta f)\,g(p) \\ &= f(p)\,t(g) + t(f)\,g(p). \end{aligned}$$

La relation (13) montre que l'espace infinidimensionnel $Q_r^\perp$ est formé de vecteurs tangents au sens de Chevalley-Chern, ce qui établit la proposition annoncée.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 19.

(2) *Theory of Lie groups*, Princeton University Press, 1946, p. 76.

(3) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 75, n° 3, 1953, p. 428-443.

(4) Chern, *Topics in differential geometry*, Princeton, 1951, p. 14-15.

(5) Contrairement à ce qu'affirme Chern dans ses Notes de Princeton (*loc. cit.*) et dans l'analyse qu'il consacra à notre Note antérieure (*Math. Rev.*, 16, n° 11, 1955, p. 1152).

(6) *Voir* notre Note précédente (*loc. cit.*) p. 20.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonctions aléatoires à corrélation linéaire.*

Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous nous proposons d'étendre à une classe aussi étendue que possible de fonctions aléatoires (f. al.) du temps la notion de représentation canonique, déjà définie dans le cas laplacien (1). Il est pour cela nécessaire de définir ce que nous proposons d'appeler la corrélation linéaire.

1. Nous dirons qu'une fonction aléatoire $\Phi(t)$ du temps t, définie pour $t > 0$, est *à corrélation linéaire* (cor. lin.) si, quels que soient $t > 0$ et $t' > t$, quand $\Phi(u)$ est connu dans $(0, t)$, $\Phi(t')$ prend la forme $U + V$, U étant une fonctionnelle linéaire des valeurs connues, et V une variable aléatoire indépendante de ces valeurs (2).

Un cas particulier important est celui où, de plus, pour chaque t, $\Phi(t)$ est une fonction linéaire des valeurs dans $(0, t)$ d'une fonction aléatoire additive $Z(u)$. En distinguant dans $Z(u)$ la partie laplacienne continue et la fonction des sauts qui peuvent correspondre à des multiplicateurs (ou *noyaux*) différents sans que $\Phi(t)$ cesse d'être une fonctionnelle linéaire de $Z(u)$, on est conduit à la

formule

$$\Phi(t) = \Phi_1(t) + \Phi_2(t) = \int_0^t F(t, u)\, dX(u) + \int_0^t G(t, u)\, dY(u), \tag{1}$$

où $X(u)$ est une fonction aléatoire laplacienne, additive, presque sûrement continue, et $Y(u)$ une fonction aléatoire additive réduite à une somme ou une somme compensée de sauts fixes et à valeurs aléatoires, ou bien mobiles [tant pour $Y(u)$ que pour $\Phi(t)$, nous supposons éliminés les termes non aléatoires] (³).

La variation de $X(u)$ est en principe de la forme $\sigma_1(u)\xi_u\sqrt{du}$ (ξ_u = variable laplacienne réduite); le produit $F_1(t, u) = F(t, u)\sigma_1(u)$ peut n'être pas une vraie fonction, mais une σ-fonction (⁴), dont le carré est, pour chaque t, la distribution dérivée d'une fonction $\omega_t(u)$ *continue* et non décroissante. Les conditions à imposer à $G(t, u)$ pour que $\Phi_2(t)$ ait un sens dépendent de la nature de la fonction aléatoire $Y(u)$; il suffit toujours que, pour chaque t fixe, $G(t, .)$ soit borné dans $(0, t)$; si $Y(u)$ a dans $(0, t)$ un nombre de sauts presque sûrement fini, il suffit que $G(t, .)$ soit fini en chaque point. Si l'on veut de plus que $\Phi_2(t)$ soit une variable aléatoire, il peut être en outre nécessaire que $G(t, .)$ soit une fonction mesurable, par rapport à une mesure qui dépend de la définition de $Y(u)$ (⁵).

Nous appellerons *classe* l'ensemble des représentations déduites de l'une d'elles par les opérations suivantes, évidemment sans effet sur $\Phi(t)$: dans chaque élément d'intégrale $F\,dX$ ou $G\,dY$, multiplier un des facteurs et diviser l'autre par un même nombre; modifier le noyau (F ou G) pour un ensemble de valeurs de u auquel corresponde pour la fonction aléatoire associée (X ou Y) une variation presque sûrement nulle; on peut en particulier supposer le noyau nul pour tout intervalle où la fonction aléatoire associée est presque sûrement constante.

2. La variation de $X(u)$ [ou de $Y(u)$] peut comporter trois sortes d'éléments : les éléments $dX_0(u)$ [ou $dY_0(u)$] qui ont un effet immédiat sur $\Phi(t)$ parce que le noyau F (ou G) est $\neq 0$ pour les valeurs considérées de u et des valeurs arbitrairement petites de $t-u$; les éléments dX_1 (ou dY_1) qui ont un effet retardé, et les éléments dX_2 (ou dY_2) qui sont sans effet parce que, pour ces valeurs de u, le noyau est identiquement nul.

La représentation sera dite *propre* si, presque sûrement, $X(u) = X_0(u)$ et $Y(u) = Y_0(u)$. Si $\Phi(t)$ a une telle représentation, on l'obtient en remplaçant $X_2(u)$ et $Y_2(u)$ par zéro, et en faisant un changement convenable sur u dans les éléments $F\,dX_1$ et $G\,dY_1$. Pour $\Phi_2(t)$, il n'y a qu'une classe de représentations propres; pour $\Phi_1(t)$, il peut y en avoir plusieurs.

La représentation (1) de $\Phi(t)$ sera dite canonique si la décomposition $\Phi(t') = U + V$ définie au n° 1 est obtenue pour

$$U = \int_0^t [F(t', u)\, dX(u) + G(t', u)\, dY(u)]. \tag{2}$$

Cela revient à dire que la donnée de $\Phi(u)$ dans $(0, t)$ y détermine $X(u)$ et $Y(u)$, aux termes près $X_2(u)$ et $Y_2(u)$, si ceux-ci peuvent exister. Cela implique évidemment l'absence des termes $X_1(u)$ et $Y_1(u)$; donc, dans l'hypothèse considérée, les parties propres de $X(u)$ et $Y(u)$ sont déterminées dans $(0, t)$.

S'il y a des représentations propres, il y a toujours une classe de représentations canoniques et une seule. Le terme laplacien $\Phi_1(t)$ peut seul avoir aussi des représentations propres non canoniques.

3. S'il s'agit de fonctions aléatoires à seconds moments finis, nous supposerons $E[X(t)] = E[Y(t)] = 0$, et la covariance de $\Phi(t)$ prend, pour $t' \geqq t$, la forme

$$(3) \qquad \Gamma(t, t') = \int_0^t F(t, u)\,F(t', u)\,\sigma_1^2(u)\,du + \int_0^t G(t, u)\,G(t', u)\,\sigma_2^2(u)\,du,$$

où $F(t, u)\,\sigma_1(u)$ et $G(t, u)\,\sigma_2(u)$ sont des σ-fonctions. Si tout y est connu, sauf un noyau (F ou G), la détermination de ce noyau dépend dans les deux cas d'une équation d'un même type étudié antérieurement [*loc. cit.* ([4])]. Il peut y avoir plusieurs classes de solutions; dans chaque classe, le noyau est défini à un facteur près, fonction de u et ± 1. Si le noyau inconnu est F, on n'obtient qu'une seule fonction aléatoire $\Phi(t)$, le terme $\Phi_1(t)$ étant en tout cas défini par sa covariance. Si au contraire l'inconnue est G, deux solutions, qu'elles soient ou non de la même classe, ne donnent en général pas la même fonction aléatoire $\Phi(t)$.

Les résultats exposés antérieurement dans le cas laplacien au sujet du caractère markovien de $\Phi(t)$ dans le cas d'un noyau de Goursat [*loc. cit.* ([1])] subsistent sans changement essentiel.

Enfin, comme dans le cas laplacien, une fonction aléatoire à corrélation linéaire, même si elle est de la forme $\Phi_2(t)$, peut n'avoir pas de représentation canonique. Ainsi, si $N_1(t)$ et $N_2(t)$ sont deux déterminations indépendantes de la fonction aléatoire de Poisson, la fonction $\Phi(t)$ égale à $N_1(t)$ ou $N_2(t)$ suivant que t est rationnel ou non, n'a aucune représentation propre. Mais on peut déduire de $N_1(t)$ et $N_2(t)$ une autre fonction aléatoire de Poisson $N(t)$ par les formules

$$N(t + 2^n) = N_1(t) + N_2(2^n), \qquad N(t + 2^{n+1}) = N_1(2^{n+1}) + N_2(t),$$

où n est la partie entière de $\log t/\log 2$, et prendre $Y(t) = N(3t)$. Alors $\Phi(t)$ s'exprime en fonction des valeurs de $Y(u)$ dans $(0, t)$; mais c'est une représentation impropre; on peut aussi le représenter par une somme de deux termes ayant chacun une représentation propre.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1308 et *Third Berkeley Symposium*, 1955.

(2) Variante possible : fonction aléatoire à corrélation linéaire *complète*; quel que soit l'ensemble E sur l'axe des t, quand $\Phi(t)$ est connu dans E, il prend en dehors de E la forme U + V. Si un tel processus n'est pas dégénéré, chaque $\Phi(t)$ est de la forme $\Sigma k^n U_n$ ($0 < k < 1$; $n = 0, 1, \ldots$; les U_n, variables aléatoires indépendantes ayant la

même loi). L'extension de cette notion au cas d'un espace quelconque est immédiate. Toutes les fonctions aléatoires laplaciennes rentrent dans cette catégorie.

([3]) Variantes possibles : 1° On suppose $Y(u)$ continu en probabilité; alors $\Phi(t)$ dépend d'une loi indéfiniment divisible. 2° On suppose $\Phi(t)$ fonction linéaire d'un ensemble quelconque de variables aléatoires indépendantes, ou limite en loi d'une telle fonction linéaire, cette classe de fonctions aléatoires comprend toutes les fonctions aléatoires à corrélation linéaire.

([4]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1252.

([5]) L'abscisse u d'un saut de hauteur α étant aléatoire, $\alpha g(u)$ peut n'être pas une variable aléatoire si $g(u)$ n'est pas mesurable.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur l'élasticité de torsion d'un fil métallique*. Note de M. **Auguste Clauss**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On montre que la constante de torsion d'un fil d'argent varie suivant la nature des gaz dans lesquels on effectue les déterminations. Cet effet est lié à l'influence de l'adsorption des gaz sur la stabilité du réseau cristallin superficiel.

L'influence des gaz adsorbés sur la charge de rupture de fils métalliques, mise en évidence au cours de nos travaux antérieurs ([1]), nous a engagé à étendre cette étude aux paramètres élastiques des corps solides. Il était intéressant de vérifier, en effet, si cette perturbation, due aux gaz adsorbés, se manifestait uniquement au moment de la rupture des liaisons, ou, si elle pouvait également apparaître lors d'une déformation élastique du réseau cristallin. Au cours de ce travail nous étudions l'influence de l'adsorption des gaz sur le module de Coulomb d'un fil d'argent, à température constante.

L'oscillomètre, que nous avons construit pour cet usage, dérive de l'appareil classique de M. Ch. Eug. Guye ([2]), ([3]); il est constitué par un pendule de torsion dont le fil de suspension est le fil d'argent étudié. L'équipage de ce pendule se compose d'un volant (disque en aluminium) muni d'un miroir qui permet de repérer optiquement les amplitudes. Le volant comporte, en outre, deux chevilles de nickel, incrustées dans la masse et diamétralement opposées, qui permettent le lancer du pendule à l'aide de deux petits électroaimants. L'ensemble est placé dans un appareillage en verre permettant de travailler en atmosphère déterminée et sous un vide de 5.10^{-6} mm Hg.

Le fil d'argent (0,06 mm de diamètre) reste le même pour toute la série d'expériences. Entre chaque mesure, le fil est soigneusement dégazé, à température ambiante, sous un vide de 5.10^{-6} mm Hg, puis mis en présence du gaz purifié.

Deux méthodes, l'une dynamique, l'autre statique, ont été mises en œuvre.

Dans les deux cas, les déformations angulaires maxima subies par le fil restent inférieures à 1 degré d'arc par centimètre de longueur de fil; dans ces conditions, et à température constante, les mesures restent parfaitement reproductibles. Notons que ces deux méthodes, telles que nous les avons utilisées, conduisent à des déterminations du module de torsion en valeurs relatives.

La méthode dynamique repose sur la détermination de la période d'oscillation du pendule. Le module de torsion μ est, en effet, proportionnel à l'inverse du carré de la période.

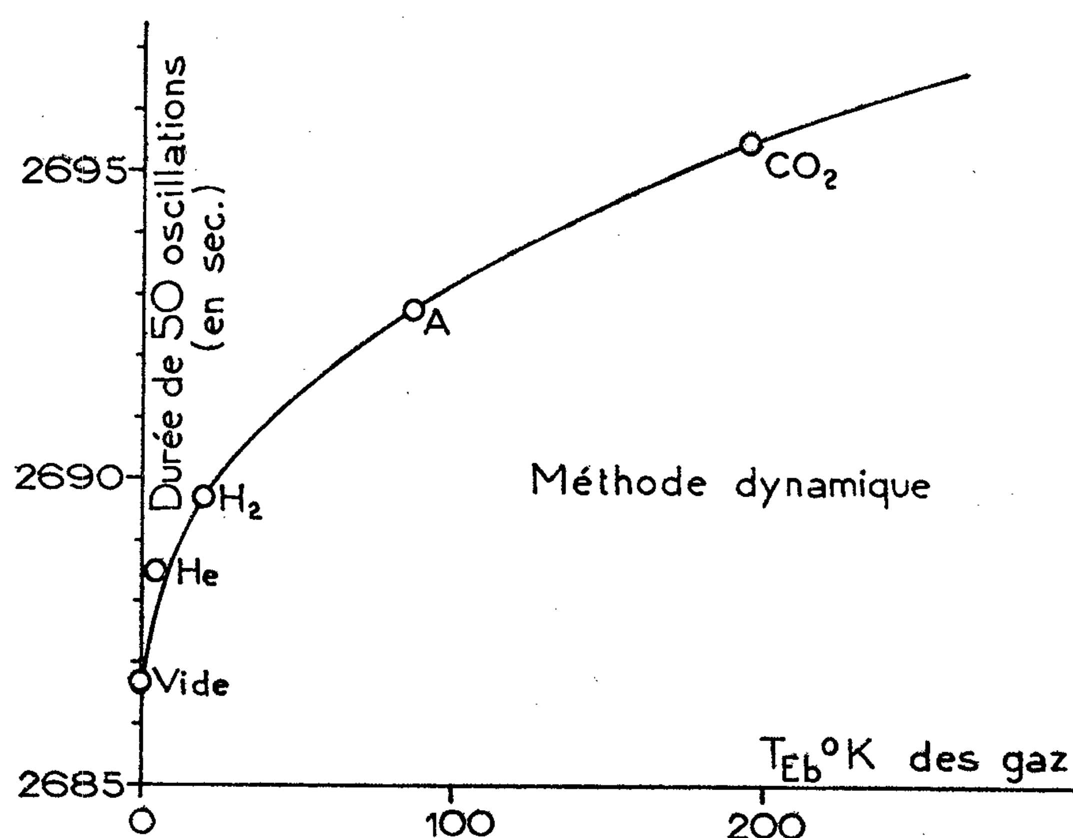


Fig. 1.

La figure 1 reproduit la durée de 50 oscillations en fonction de la température absolue de liquéfaction des gaz. La courbe I de la figure 2 traduit ces résultats sous la forme

$$\Delta\mu\,\% = \frac{\mu_{\text{vide}} - \mu_{\text{gaz}}}{\mu_{\text{vide}}}.$$

De l'examen de ces courbes, on peut conclure que :

1° La période d'oscillation du pendule, donc le module de Coulomb du fil d'argent, varie selon la nature du gaz adsorbé.

2° La diminution relative du module de torsion, par rapport au module de torsion du fil dans le vide, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction du gaz en présence, donc du pourcentage de gaz adsorbé.

L'étude de la décroissance des élongations, par contre, montre que le décrément logarithmique varie uniquement suivant le coefficient de viscosité des gaz et n'est pas influencé par le phénomène d'adsorption.

Dans la méthode statique, on détermine la déformation angulaire pour un couple de torsion constant obtenu au moyen des deux électroaimants qui maintiennent les deux chevilles de nickel dans une position fixe. Le module de torsion est inversement proportionnel à l'angle de déviation.

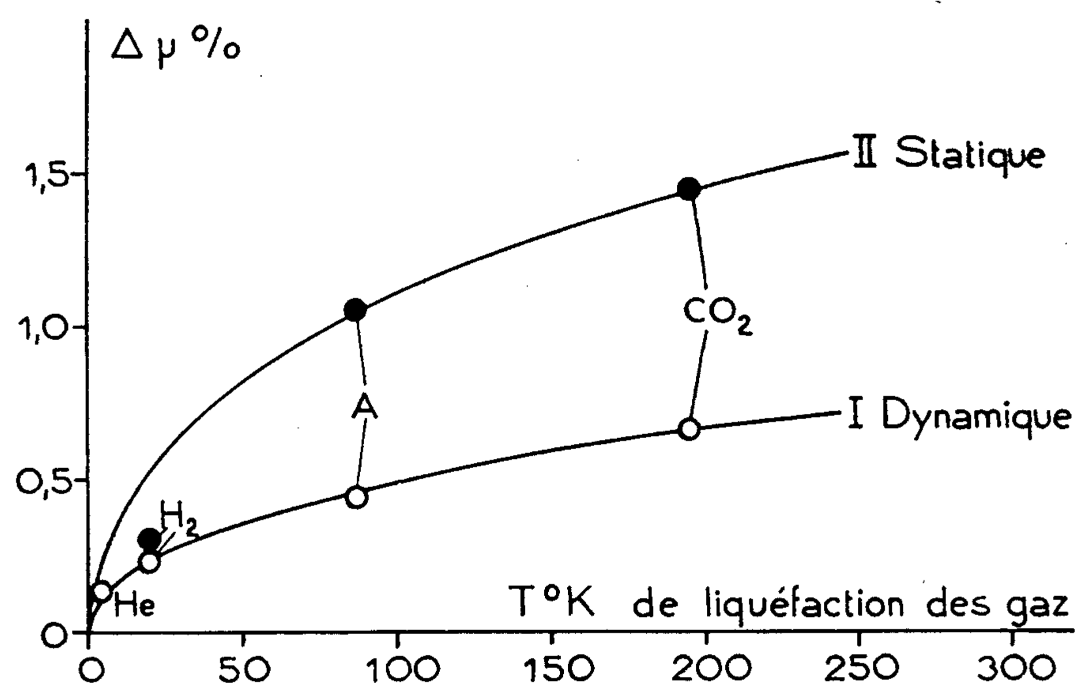


Fig. 2.

Les résultats obtenus (*fig.* 2, courbe II) conduisent à des conclusions analogues à celles qui découlent de l'étude par la méthode dynamique. Toutefois, l'ampleur de l'effet observé diffère selon la méthode. Cette différence est vraisemblablement due à la nature même de l'application des efforts et des déformations. Dans la méthode dynamique, l'effort exercé est instantané et la déformation est alternative. Par suite de l'anélasticité du métal, la relation entre la force appliquée et la déformation n'est pas univoque. Dans la méthode statique, au contraire, la déformation a le temps de s'ajuster à l'effort exercé, ce qui permet aux gaz adsorbés d'exercer leur action optimum. Un faible « trainage mécanique » après suppression du couple semble confirmer cette hypothèse.

La mise en évidence d'une influence des gaz adsorbés sur les propriétés élastiques d'un fil d'argent, confirme nos précédents travaux sur la résistance mécanique et généralise l'effet perturbateur de l'adsorption des gaz (par forces de van der Waals), effet dont l'action se traduit par une variation de stabilité du réseau cristallin superficiel du solide.

(1) H. Forestier et A. Clauss, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 207; A. Clauss, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 25.

(2) *J. Phys. Rad.*, 5, II, 1912, p. 620.

(3) *Voir* également P. Chevenard, *Revue de Métallurgie*, novembre 1934, p. 473.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Particule libre à spin : complément à notre théorie covariante relativiste du produit scalaire hermitien* (¹). Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On utilise le projecteur projetant toute solution de l'équation de Gordon suivant une solution de l'équation de la particule à spin pour condenser l'écriture de nos précédentes formules (¹).

Rappelons nos définitions covariantes du produit scalaire hermitien de deux solutions distinctes $\varphi^a(x)$ et $\varphi^b(x)$ ou $\xi^a(k)$ et $\xi^b(k)$ de l'équation de Gordon :

$$\langle \varphi^a | \varphi^b \rangle_\sigma = \langle \varphi^b | \varphi^a \rangle_\sigma^\star = -\frac{i}{2k_0} \iiint_\sigma \bar{\varphi}^a [\partial^\lambda] \varphi^b \, d\sigma_\lambda, \tag{1}$$

$$\langle \xi^a | \xi^b \rangle_\eta = \langle \xi^b | \xi^a \rangle_\eta^\star = \iiint_\eta \bar{\xi}^a \xi^b \varepsilon(k) \, d\eta; \tag{2}$$

$ck_0/2\pi$ désigne la fréquence scalaire des ondes φ, $[\partial^\lambda]$ l'opérateur du courant de Gordon, $d\sigma_\lambda$ et $d\eta_\lambda$ les éléments trilinéaires sur une hypersurface arbitraire du genre espace $\sigma(x) = \text{const.}$ et sur l'hyperboloïde des fréquences $\eta(k) = 0$, $d\eta$ le module de $d\eta_\lambda$ tel que

$$k_0 \, d\eta_\lambda = -k_\lambda \, d\eta \qquad (\lambda, \mu, \nu, \rho = 1, 2, 3, 4); \tag{3}$$

$x_4 = ict$; $\varepsilon(k)$ vaut ± 1 suivant le signe de l'énergie. On a l'égalité de Parseval, où le premier membre est indépendant de σ,

$$\langle \varphi^a | \varphi^b \rangle_\sigma = \langle \xi^a | \xi^b \rangle_\eta. \tag{4}$$

Si l'on définit la fonction, solution de l'équation de Gordon sous ses deux formes, en x et en k,

$$e(kx) = e^\star(-kx) = \begin{cases} (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{ik^\lambda x_\lambda} & \text{si} \quad k^\lambda k_\lambda + k_0^2 = 0, \\ 0 & \text{si} \quad \text{»} \quad \neq 0, \end{cases} \tag{5}$$

on a les deux intégrales réciproques de Fourier

$$\varphi(x) = \langle e(-kx) | \xi(k) \rangle_\eta, \qquad \xi(k) = \langle e(kx) | \varphi(x) \rangle_\sigma. \tag{6}$$

Soient alors les équations de la particule libre à spin, dont l'équation de Gordon est toujours conséquence :

$$\left(a_\lambda \overrightarrow{\partial^\lambda} + k_0\right) \psi(x) = 0, \qquad \bar{\psi}(x) \left(a_\lambda \overleftarrow{\partial^\lambda} - k_0\right) = 0, \tag{7}$$

$$(a_\lambda k^\lambda - ik_0)\, \zeta(k) = 0, \qquad \bar{\zeta}(k)\, (a_\lambda k^\lambda - ik_0) = 0; \tag{8}$$

on montre aisément (¹) que, les ψ et ζ désignant deux solutions différentes des (7) ou (8), (1) et (2) se récrivent suivant

$$\langle \psi^a | \psi^b \rangle_\sigma = \langle \psi^b | \psi^a \rangle_\sigma^\star = i \iiint_\sigma \bar{\psi}^a a^\lambda \psi^b \, d\sigma_\lambda, \tag{9}$$

$$\langle \zeta^a | \zeta^b \rangle_\eta = \langle \zeta^b | \zeta^a \rangle_\eta^\star = i \iiint_\eta \bar{\zeta}^a a^\lambda \zeta^b \varepsilon(k) \, d\eta_\lambda. \tag{10}$$

Soit P le projecteur projetant toute solution de l'équation de Gordon suivant une solution de l'équation de la particule à spin; c'est un opérateur self-adjoint au sens de la norme non définie positive impliquée, par exemple, dans (2); en théories de Dirac et de Kemmer, on a respectivement

$$(11)\qquad P(\gamma, k) = -\frac{1}{2k_0}(i\gamma_\lambda k^\lambda - k_0),$$

$$(12)\qquad P(\beta, k) = -\frac{1}{2k_0^2}(\beta_\lambda\beta_\mu k^\lambda k^\mu + ik_0\beta_\lambda k^\lambda);$$

on vérifie aisément que $P^2 = P$ et que $P\zeta = \zeta$; on sait (et l'on va voir) que P est l'opérateur impliqué dans les formules de non-commutation du ψ et du ζ (²).

Tenant compte de ce que

$$(13)\qquad P\zeta = \zeta, \qquad \langle \zeta^a | \zeta^b \rangle = \langle \zeta^a | P\zeta^b \rangle = \langle P\zeta^a | \zeta^b \rangle,$$

nous déduisons de (6_1), au sens (2),

$$(14)\qquad \psi(x) = \langle e(-kx) | P\zeta(k) \rangle_{\tau} = \langle Pe(-kx) | \zeta(k) \rangle_{\tau},$$

mais, $Pe(-kx)$ étant solution de (8_1), la dernière forme s'entend aussi au sens (10). Semblablement, nous déduisons de (6_2), au sens (1),

$$(15)\qquad \begin{aligned} \zeta(k) &= \langle e(kx) | P(a, -i\partial)\psi(x) \rangle_\sigma = \langle e(kx) | P(a, k)\psi(x) \rangle_\sigma \\ &= \langle P(a, k)e(kx) | \psi(x) \rangle_\sigma = \langle P(a, -i\partial)e(kx) | \psi(x) \rangle_\sigma; \end{aligned}$$

$Pe(kx)$ étant solution de (7_1), la dernière forme s'entend aussi au sens (9).

Le sens de $P\psi$ ou $P\zeta$ écrit à gauche de la barre est celui-ci : l'ordre des matrices dans un produit est inversé, ψ ou ζ est remplacé par ψ ou ζ, $\underset{\rightarrow}{\partial}$ par $-\underset{\leftarrow}{\partial}$ et k par k.

En substituant (15) dans (6_1) l'on résout le problème de Cauchy sous la forme, entendue au sens (9), qui généralise une formule de Schwinger (³)

$$(16)\qquad \psi(x) = \langle P(a, -i\partial) D(x - x')\, \psi(x') \rangle_{\sigma'}$$

avec, au sens (2),

$$(17)\qquad D(x - x') = -\langle e(-kx) | e(-kx) \rangle.$$

En substituant (6_1) dans (6_2) et tenant compte de (13), l'on obtient, au sens (10),

$$(18)\qquad \zeta(k) = \langle PD(k, k') | \zeta(k') \rangle_{\tau}$$

avec, au sens (1),

$$(19)\qquad D(k, k') = \langle e(kx) | e(k'x') \rangle_\sigma.$$

La généralisation de ces idées à la théorie des particules à spin à masses multiples de R. Potier ne semble pas présenter de difficultés; l'opérateur de Gordon serait remplacé par un produit d'opérateurs de Gordon.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 770-776.

(2) A. VISCONTI et H. UMEZAWA, *Nuclear Physics* (sous presse).

(3) *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 1451, équ. 2. 23 et 2. 24.

ÉLECTRONIQUE. — *Étude d'une bascule à quatre positions d'équilibre par les méthodes de l'Analyse Topologique.* Note (*) de M. **LEFTERI SIDERIADES**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le schéma de base utilisé est celui de la figure 1. Dans l'établissement des équations, on néglige le courant grille; cette hypothèse est éminemment acceptable dans un système du genre bascule, car on n'a pas à se préoccuper de phénomènes de choc comme par exemple dans un multivibrateur. Le système final des équations différentielles, pour pouvoir bénéficier des méthodes de l'Analyse Topologique, doit être du premier ordre. Enfin, on exploite au maximum la non-linéarité des éléments caractéristiques des lampes par un montage approprié, groupant dans un domaine actif (correspondant au fonctionnement simultané des lampes) le maximum de points singuliers des courbes intégrales.

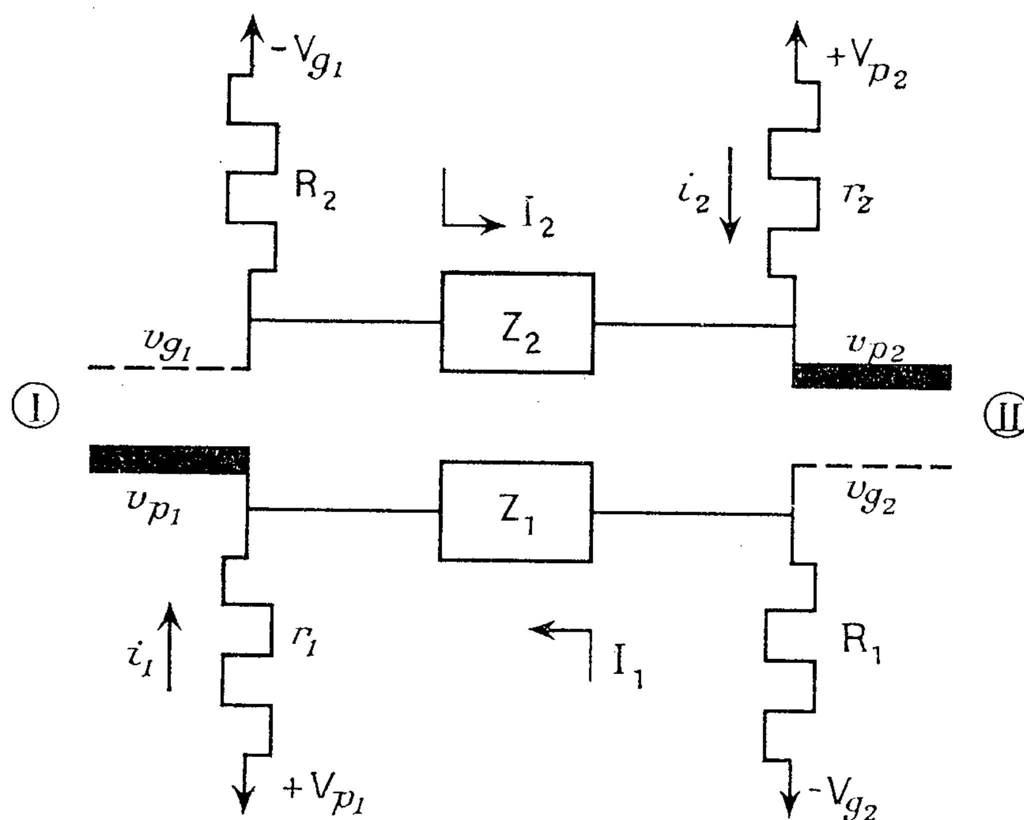


Fig. 1. — Schéma théorique.

1. ÉTABLISSEMENT DES ÉQUATIONS. — Une maille interétage peut être assimilée à un circuit série comportant :

— un générateur de force électromotrice continue $V_{gk} + V_{pi}$;

— un moteur de force contrélectromotrice variable non linéaire

$$e_i = r_i i_{pdi};$$

— des éléments série Σ_i (association simple ou parallèle de r, R, Z, résistance interne, etc.,
soit

$$-r_i i_{pdi} + \Sigma_i I_i + V_{gk} + V_{pi} = 0.$$

On notera ici que i_{pdi} est une caractéristique dynamique, extraite de la surface caractéristique $i_p(v_g, v_p)$.

Le système différentiel des équations est du premier ordre, si — et cela résulte d'une synthèse simple — l'impédance du dipôle de liaison est au plus une fonction homographique de la fréquence complexe :

$$Z = \frac{A + Bp}{C + Dp}.$$

Le système différentiel rapporté aux tensions grille (avec origine convenable) comme variables principales s'écrit :

$$a_i \dot{x} + b_i \dot{y} + A_{ik}(x, y) = 0 \tag{1}$$

ou encore, sous forme dynamique :

$$\frac{dx}{b_i A_{ki} - a_k A_{ik}} = \frac{dy}{b_k A_{ik} - a_i A_{ki}} = \frac{dt}{a_i a_k - b_i b_k} \tag{2}$$

les a, b, A étant des fonctions analytiques de leurs arguments.

L'approximation sur les éléments caractéristiques des lampes étant quadratique, les isoclines de base d'un tel système sont des cubiques et la frontière [1] une hyperbole équilatère.

2. Résultats topologiques. — Du point de vue analytique, l'évolution du système fait apparaître trois états fondamentaux.

a. État statique. — Le système présente dans cet état des points singuliers, foyers ou nœuds, par lesquels il écoule l'énergie venant des sources de tension continue.

Le schéma électrique correspondant est purement résistif. Les points singuliers satisfont à

$$A_{ik} = A_{ki} = 0.$$

Avec l'approximation quadratique envisagée, ils sont à l'intersection de deux paraboles d'axes rectangulaires, donc cocycliques.

b. État de mouvement. — Le système décrit une courbe intégrale de (1) ou (2) à partir d'un état initial donné. La loi du mouvement correspondant au système différentiel complet du premier ordre, est le résultat de la présence des éléments purement réactifs. Ces éléments introduisent une transformation pour les courbes intégrales, faisant apparaître une frontière ou courbe de choc. Cette transformation crée des nouveaux points singuliers. Mais, sous certaines conditions, les points singuliers statiques peuvent conserver leur caractère de

nœuds ou foyers stables pour le système *dynamique*, et constituer par conséquent des positions d'équilibre que le système physique atteint effectivement.

c. État de choc. — L'évolution ultérieure de l'affixe arrivant sur la frontière dépend d'une autre loi, conséquente de nouveaux paramètres. On ne s'occupera pas ici de cet état de choc.

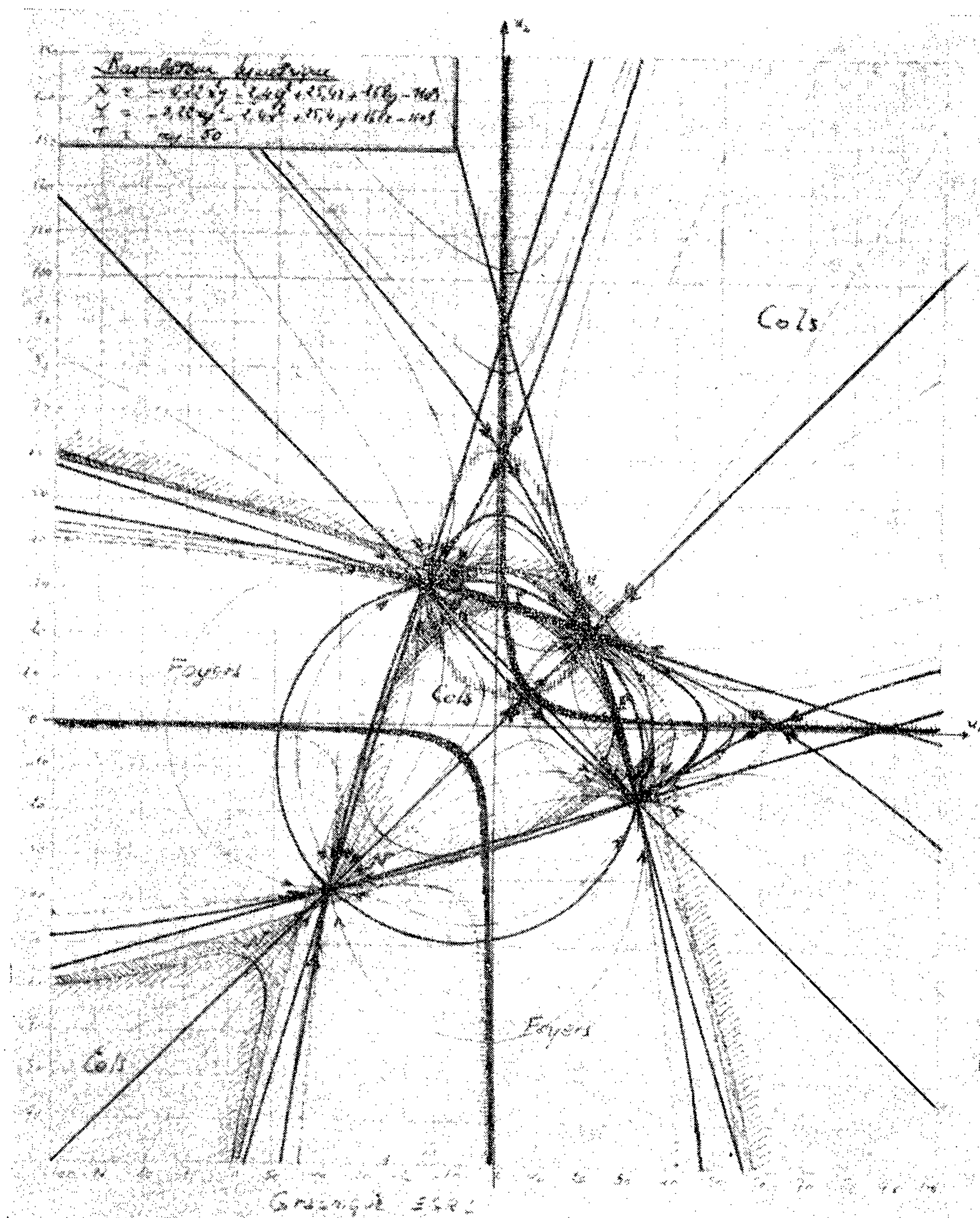


Fig. 2.

Sur la figure 2, on a traité à partir d'un système théorique du genre (1) :

— le régionnement *a priori* des points singuliers ;

— le tracé des courbes intégrales par la méthode des isoclines.

On étudiera dans un prochain article la réalisation expérimentale d'une telle

bascule. On notera, en remarque, que l'Ecclès-Jordan $[Z = A/(C + Dp)]$, le multivibrateur $(Z = A/Dp)$ sont des cas particuliers classiques.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) TH. VOGEL, *Annales des Télécommunications*, 6, 1951, p. 182.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Influence de l'épaisseur de couches minces sur leur structure : cas de l'alliage* Cu-Be. Note (*) de M. **Arunachala Viswanathan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a examiné par diffraction électronique des couches d'épaisseurs différentes obtenues par vaporisation d'un mélange Cu-Be à 16,6 % de Be. Les films les plus minces montrent une dissimulation des atomes de Be qui réapparaissent par traitement thermique en formant des composés définis.

L'examen de films minces obtenus par évaporation simultanée de mélanges Cu-Be révèle souvent une composition moins riche en Be que le mélange initial. Pour expliquer ce phénomène, nous avons préparé des films minces d'épaisseurs différentes obtenus par vaporisation, sur gel gemme chauffé à 350°C, d'un mélange Cu-Be à 16,6 % de Be en poids ou 58 % en atomes, composition moyenne entre le composé défini Cu-Be (phase γ) et Cu-Be_2 (phase δ).

Les dépôts formés à des distances croissantes du four d'évaporation ont des épaisseurs comprises entre 1000 et 150 Å; par dissolution du support, on récupère les films examinés ensuite par diffraction électronique; la précision des mesures est d'environ 0,5 % et elle est même meilleure quand sur les diagrammes des raies de Be ou BeO fournissent un étalon.

Le tableau I résume les résultats déduits des diagrammes

TABLEAU I.

Épaisseur approximative (Å).	Composition des phases principales.		Autres phases.	Paramètre de la phase γ (Å).
1000.........	γ raie (110) m	δ raie (220) m	–	2,70
400.........	γ raie (110) F	δ raie (220) f	–	2,68
250.........	γ raie (110) F	δ raie (220) tf	Traces BeO	2,67
150.........	γ raie (110) TF		Traces de BeO et Be	2,65

T F, très fort; m, moyen; f, faible; t f, très faible.

On a estimé approximativement la richesse de chaque préparation en phase γ et en $CuBe_2$ en se basant sur les intensités respectives de la raie (110) de CuBe et de la raie (220) de $CuBe_2$; lorsque l'épaisseur du film diminue, la composition du dépôt tend vers la phase γ(CuBe), le Be supplémentaire n'apparaissant pas car les traces de Be et BeO ne correspondent pas à une telle

quantité de Be; le paramètre de la phase γ (cubique centrée) décroît de 2,70 à 2,65 Å quand l'épaisseur diminue de 1 000 à 150 Å.

Pour expliquer cette apparente dissimulation du Be, nous avons soumis ces préparations à un traitement thermique, consistant à les chauffer depuis la température ambiante jusqu'à 600° C environ, le chauffage étant pratiqué dans le diffracteur même. Le tableau II fournit les résultats de cette étude.

TABLEAU II.

Échantillons.	Températures. 370°.	450°.	550°.
1 000 Å......	γ(110) m δ(220) m $a = 2,70$ Å	γ(110) m δ(220) m $a = 2,70$ Å	γ(110) F δ(220) tf $a = 2,70$ Å BeO f
400 Å......	γ(110) F δ(220) f $a = 2,68$	γ(110) F δ(220) f	γ(110) F δ tf $a = 2,70$ BeO f
150 Å......	γ(110) F + δ(220) m $a = 2,67$	γ(110) F δ(220) m $a = 2,69$ traces BeO	γ(110) F $a = 2,70$ BeO m

Dans le cas d'une préparation épaisse, les raies de la phase γ augmentent d'intensité aux dépens de celle des raies de $CuBe_2$ lorsque la température dépasse 450°.

Nous avons vérifié par ailleurs que la phase δ se dissocie entre 450 et 550° selon le schéma $CuBe_2 \rightarrow CuBe + Be$. Pour les deux premiers cas rapportés, l'évolution thermique est sensiblement la même et le Be libéré s'oxyde (pression d'air dans l'appareil : 10^{-3} mm Hg).

Pour les dépôts les plus minces, la phase δ absente initialement (tableau I) apparaît dès 370° C; elle est encore très visible à 450° C et disparaît à son tour à 550°; en même temps, le paramètre de γ augmente de 2,65 à 2,70 Å.

Ces résultats suggèrent l'hypothèse d'une mise en solution des atomes de Be dans la phase γ lorsque la faible épaisseur du dépôt tend à substituer au réseau tridimensionnel un réseau à deux dimensions.

La petitesse de l'atome Be expliquerait la diminution du paramètre de la maille de γ. Une élévation suffisante de la température permettrait au Be en solution de se combiner avec CuBe pour former $CuBe_2$ (δ) qui se dissocie à température plus élevée.

Un tel processus pourrait être précisé grâce à la technique de l'enregistrement continu ([1]) des diagrammes de diffraction.

Dans le cas des alliages Al-Cu l'absence apparente du Cu signalée antérieurement par d'autres auteurs ([2]) pourrait s'expliquer de la même façon.

(*) Séance du 12 mars 1956.

([1]) J-J. TRILLAT et N. TAKAHASHI, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 15.

([2]) N. TAKAHASHI, J-J. TRILLAT et A. SAULNIER, *Métaux*, 28, 1953, p. 185.

SPECTROSCOPIE. — *Contribution à l'étude du spectre d'absorption et de réflexion de* CuI *et* CuBr *aux basses températures.* Note de

MM. **Serge Nikitine**, **René Reiss** et **Guy Perny**, transmise par M. Jean Cabannes.

Étude du spectre d'absorption et de réflexion d'une lame très mince de CuI et d'une lame plus épaisse de CuBr à la température de l'hydrogène en ébullition. Dans la lame de CuI, on n'observe plus que deux raies excitoniques ([1]). Le spectre de réflexion montre deux zones de rayons restants et manquants. Avec la lame de CuBr, on observe quatre raies qui semblent se grouper en deux paires de doublets.

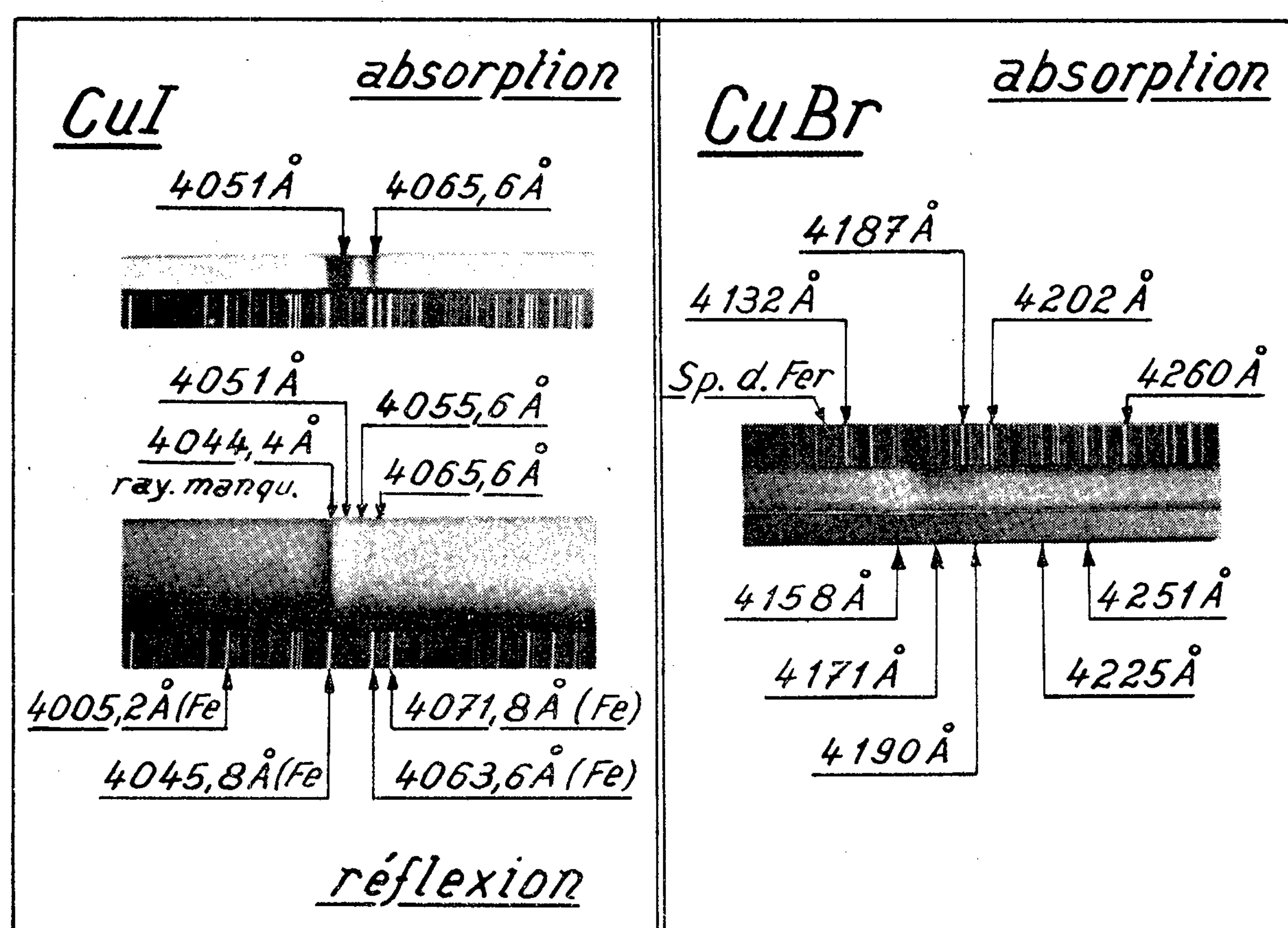
Nous avons fait paraître dans une Note précédente ([1]) des résultats d'observations du spectre d'absorption de lames fondues de CuI aux très basses températures. Ces lames, qui avaient différentes épaisseurs de l'ordre de quelques microns, nous ont permis d'observer un nombre considérable de raies fines attribuées à la formation d'excitons. Nous avons groupé ces raies, à titre d'essai, en une série de doublets d'écartement constant ([2]). Mais, les deux limites de la série n'avaient pas pu être observées d'une façon satisfaisante à cause de la forte absorption dans cette région spectrale. Il était donc important d'étudier des lames de CuI d'épaisseurs notablement plus faibles.

Par ailleurs, nous avons publié dans une Note récente ([3]) des résultats concernant cinq autres halogénures, sous forme de couches très minces. Les spectres obtenus avec ces substances et, en particulier, avec CuBr étaient relatifs à la température de l'azote en ébullition.

Nous nous sommes proposés de compléter en partie ces deux publications en étudiant des lames très fines de CuI et des lames moins fines de CuBr à la température de l'hydrogène en ébullition. Ces expériences ont été faites au Laboratoire Aimé Cotton à Bellevue.

1° Les lames minces de CuI ont été préparées par évaporation de la substance et condensation sur un support chauffé. Une lame d'une épaisseur de 0,4 μ environ nous a permis d'observer deux raies intenses : $\lambda_1 = 4\,065,6$ Å d'une largeur d'environ 2 Å et $\lambda_2 = 4\,051$ Å d'une largeur d'environ 10 Å. Ces raies sont à rapprocher des deux limites de la série de doublets observée précédemment à la même température avec des lames épaisses ([1]). Ces limites coïncident avec le bord de courte longueur d'onde de la première raie et le bord de grande longueur d'onde de la deuxième. Une conclusion quantitative ne pourra être tirée que lorsque l'influence du mode de préparation des lames sur les spectres d'absorption sera mieux connue. Toutefois, on peut remarquer que des lames très fines (préparées de la même façon) de CuBr et CuCl ont permis d'observer déjà à la température de l'azote en ébullition des spectres tout à fait analogues, composés d'une raie large et plus intense et d'une raie étroite. Nous sommes

tentés d'admettre, à titre d'essai, que ces raies correspondent dans les lames très minces sublimées aux limites de la série observée dans des lames fondues épaisses. L'écartement des raies, un peu plus grand que l'écartement des limites de la série, pourrait provenir de la structure moins compacte des lames sublimées.



Par réflexion, on observe deux maxima de lumière réfléchie de même longueur d'onde que les raies d'absorption. Le maximum correspondant à la raie large est très accentué. Ces deux maxima sont suivis chacun d'un minimum de réflexion de plus courte longueur d'onde ($\lambda = 4055,6$ Å et $\lambda = 4044,4$ Å). Le premier minimum est peu marqué; le deuxième est très marqué. Ce deuxième minimum correspond aux « rayons manquants » déjà observés à la température de l'azote liquide avec un échantillon beaucoup plus mince (seule la deuxième raie était encore observable avec cette lame). Le premier rayon manquant n'était pas visible avec cette lame, la surface de l'échantillon étant beaucoup moins bonne (4). Il ne semble pas y avoir de différence notable de la position des raies d'absorption et des accidents de réflexion pour la même lame étudiée à la température de l'azote liquide.

Par réflexion, la lame présente des franges convergentes de spectres cannelés (5). La lame était épaisse au milieu et fortement dégradée aux bords, l'épaisseur maximum étant de l'ordre de 0,4 μ. Ce profil particulier de l'épaisseur de la lame explique la courbure des franges visible sur la figure.

On se rend compte également que la position des « rayons manquants » et restants dans le spectre est indépendante de l'épaisseur. Elle est la même dans la partie épaisse de la lame que dans les parties les plus minces.

2° Nous nous sommes proposés par ailleurs, de compléter nos observations sur le spectre de CuBr (³) par des mesures à la température de l'hydrogène liquide. Étant donné les résultats obtenus précédemment, il était important de faire des observations sur des lames plus épaisse. Nous avons étudié une lame obtenue par fusion entre deux lamelles de verre et solidification sous pression. L'épaisseur de cette lame n'a pu être déterminée avec certitude. Par ailleurs, elle n'était pas d'épaisseur uniforme. Dans la partie la plus épaisse, son épaisseur a été évaluée à quelques microns.

Dans la partie la plus épaisse, nous avons observé deux raies fines mais faibles $\lambda_1 = 4251$ Å et $\lambda_2 = 4225$ Å suivies d'un spectre continu dont le bord n'est pas très net et se situe vers 4200 Å. Dans une partie plus mince de la lame, les deux raies λ_1 et λ_2 ne sont plus visibles, mais deux autres raies apparaissent intenses et assez larges $\lambda_3 = 4190$ Å et $\lambda_4 = 4171$ Å. La dernière est suivie d'un minimum d'absorption peut-être apparent et dû aux « rayons manquants ». Ce minimum se situe vers 4158 Å et est d'une vingtaine d'angströms de largeur. En comparant la position des « rayons manquants » et des raies observées précédemment à la température de l'azote liquide avec les résultats décrits ci-dessus concernant la température de l'hydrogène liquide, on est amené à identifier la raie large $\lambda = 4163$ Å (77°K) avec le doublet λ_3, λ_4. La deuxième raie observée à la température de l'azote liquide $\lambda = 4116$ Å se trouverait au-delà du minimum d'absorption et n'est pas visible sur notre cliché; elle se trouve noyée dans un spectre continu. Notons toutefois que les résultats obtenus avec les deux lames de préparations différentes et à des températures différentes, ne sont pas rigoureusement comparables, car les différences observées peuvent être dues à la différence de consistance, aussi bien qu'à la différence de température ou enfin, aux deux facteurs en même temps. Nous nous bornerons donc à des constatations de similitude qualitative, sans pouvoir préciser les causes de différences quantitatives. Notons enfin que pour CuBr, il n'a pas été possible de refaire une étude pour la même lame à deux températures différentes, la substance étant déliquescente.

(¹) S. Nikitine, Mme L. Couture, G. Perny et Reiss, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 629.

(²) Des expériences tout à fait récentes avec des lames très épaisses sublimées et recuites nous ont permis de retrouver certaines de ces raies, ainsi que des raies nouvelles. Nous reviendrons sur ces expériences prochainement.

(³) S. Nikitine et R. Reiss, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1003.

(⁴) S. Nikitine et R. Reiss, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 238.

(⁵) S. Nikitine et G. Perny, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2298.

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre de rotation et des constantes d'inertie de la molécule d'acide formique.* Note de M. **Raymond Wertheimer**, transmise par M. Eugène Darmois.

Nous avons mesuré les fréquences de treize nouvelles raies d'absorption du spectre de rotation de l'acide formique. Les résultats obtenus nous ont conduit à mesurer les trois raies mises en évidence par Trambarulo et Moser [1] pour lesquelles nous avons trouvé des valeurs légèrement différentes. L'interprétation de ce spectre nous a permis d'atteindre quelques constantes de la molécule.

Les conditions expérimentales utilisées dans la détermination des raies d'absorption sont décrites dans notre précédente Note [2].

Pour interpréter ce spectre de rotation nous avons utilisé le fait que la molécule d'acide formique n'est que légèrement asymétrique; l'axe de quasi-symétrie étant l'axe de moindre inertie. Ce fait permet d'exprimer les niveaux d'énergie de la molécule en fonction d'un paramètre d'asymétrie b dont la valeur absolue est de l'ordre de 10^{-2}, I_A, I_B, I_C désignant les moments d'inertie principaux du rotateur rigide rangés dans l'ordre croissant

$$b = \frac{C - B}{2A - B - C}, \qquad \text{où } A = \frac{h}{8\pi^2 I_A}; \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B}; \qquad C = \frac{h}{8\pi^2 I_C}.$$

En se référant à Townes et Schawlow [3] on montre que les transitions dues à la composante dipolaire le long de l'axe de moindre inertie se mettent sous la forme

$$\nu_0 = (B + C)(J + 1) + \frac{B - C}{2} u(b),$$

où J est le nombre quantique qui fixe le module du moment cinétique $\sqrt{J(J+1)}\,(h/2\pi)$, $u(b)$ étant une série entière en b dont on connaît les coefficients.

Pour interpréter le spectre de la molécule réelle il faut tenir compte de la distorsion centrifuge. Notre interprétation repose sur l'hypothèse simplificatrice suivante : dans les termes correctifs introduits par la non-rigidité nous négligerons les puissances de b supérieures ou égales à 2. A ce degré d'approximation la composante du moment cinétique le long de l'axe de moindre inertie est une constante $K(h/2\pi)$ pour les seuls termes correctifs.

Partant de la formule générale des niveaux d'énergie des molécules réelles [4] on peut montrer, à l'aide d'un calcul simple qui sortirait du cadre de cette Note, que les fréquences des raies d'absorption dues aux transitions $J \rightarrow J + 1$, faisant intervenir la seule composante dipolaire suivant l'axe de moindre inertie, sont données par

$$\nu = \nu_0 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 - 4D_J(J + 1)^3 + \frac{B - C}{2}[T_0 + bT_1],$$

$D_{J,K}$; D_J; T_0 et T_1 étant des constantes qui rendent compte de la distorsion centrifuge. Ces transitions sont toutes du type $\Delta K = 0$ et le calcul montre que $T_0 = 0$ lorsque $K \neq 1$.

Négligeant le terme en T_1 nous prendrons pour $K \neq 1$

$$\nu = \nu_0 - 2 D_{JK}(J+1) K^2 - 4 D_J (J+1)^3.$$

Deux transitions $K \neq 1$ de même J et de même K à savoir $4_{22} \to 5_{23}$ et $4_{23} \to 5_{24}$ nous ont donné

$$b = -1{,}236 . 10^{-2}.$$

La transition $4_{04} \to 5_{05}$ ($K = 0$) utilisant la valeur de $B + C$ mesurée sur $0_{00} \to 1_{01}$ par Rogers et Williams (5) nous a permis de calculer une première approximation de D_J d'où l'on tire une valeur de $B + C$ correspondant au rotateur rigide. Ceci permet d'atteindre D_J en deux étapes.

La transition $4_{41} \to 5_{42}$ ($K = 4$) nous permet d'obtenir D_{JK}. Ces calculs conduisent aux résultats suivants :

$$B = 12\,054{,}99 \pm 0{,}1 \text{ MHz}, \qquad b = -1{,}236 . 10^{-2} \pm 1 . 10^{-5},$$
$$C = 10\,416{,}19 \pm 0{,}1 \text{ MHz}, \qquad D_J = 9{,}68 . 10^{-3} \text{ MHz},$$
$$D_{JK} = -8{,}77 . 10^{-2} \text{ MHz}.$$

Le tableau ci-dessous donne une idée de la coïncidence entre les mesures et les calculs effectués à partir de ces constantes.

		Fréquences	
Transitions.	K.	calculées (GHz).	mesurées (GHz).
$1_{11} \to 2_{12}$	1	43,303 60	43,303 62
$1_{01} \to 2_{02}$	0	44,911 67	44,911 68
$1_{10} \to 2_{11}$	1	46,581 20	46,581 22
$2_{12} \to 3_{13}$	1	64,936 00	64,936 26
$2_{02} \to 3_{03}$	0	67,291 04	67,291 05
$2_{21} \to 3_{22}$	2	67,414 59	67,414 80
$2_{20} \to 3_{21}$	2	67,536 04	67,536 09
$2_{11} \to 3_{12}$	1	69,852 05	69,852 03
$3_{13} \to 4_{14}$	1	86,545 62	86,545 92
$3_{03} \to 4_{04}$	0	89,579 07	89,579 18
$3_{22} \to 4_{23}$	2	89,861 42	89,861 52
$3_{31} \to 4_{32}$	3	89,948 27	89,948 32
$3_{30} \to 4_{31}$	3	89,950 38	89,950 34
$3_{21} \to 4_{22}$	2	90,164 58	90,164 52
$3_{12} \to 4_{13}$	1	93,098 71	93,098 46
$4_{14} \to 5_{15}$	1	108,125 67	108,127 00
$4_{04} \to 5_{05}$	0	111,746 63	111,746 65
$4_{23} \to 5_{24}$	2	112,287 06	112,287 29
$4_{41} \to 5_{42}$	4	112,432 60	112,432 60
$4_{32} \to 5_{33}$	3	112,459 72	112,459 70
$4_{31} \to 5_{32}$	3	112,467 12	112,467 04
$4_{22} \to 5_{23}$	2	112,891 46	112,891 75
$4_{13} \to 5_{14}$	1	116,312 29	116,311 35

Nous avons ajouté une colonne donnant le nombre K; on peut alors avoir un ordre de grandeur de T_0. L'état actuel de nos mesures ne nous permet pas d'évaluer cette constante avec une précision suffisante.

(1) *J. Chem. Phys.*, **22**, 1954, p. 1622 L.
(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 243.
(3) *Microwave Spectroscopy*, Mc Graw Hill, 1955, Appendix III.
(4) *Loc. cit.*, p. 109.
(5) *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 210 A.

INFRAROUGE. — *Dispersion du rayonnement infrarouge dans les bandes de vibration-rotation de l'acide chlorhydrique.* Note (*) de M. **François Legay**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des mesures de dispersion infrarouge ont été effectuées à l'intérieur des bandes de l'acide chlorhydrique à 3,4 et 1,7 μ. L'application de la théorie des intensités d'Herman et ses collaborateurs a permis la mise en évidence de l'effet d'interaction vibration-rotation et a conduit à l'expression suivante du moment dipolaire électrique :

$$M(r) = 1{,}092 + 0{,}952(r - r_e) - 0{,}275(r - r_e)^2,$$

où M est en debye et $r - r_e$ en angström.

Un interféromètre de Twyman associé à un spectrographe à réseau a été utilisé pour la mesure de la dispersion de l'indice de réfraction entre les raies de la bande fondamentale de vibration-rotation à 3,4 μ de l'acide chlorhydrique et au voisinage de la raie R(2) de la première harmonique à 1,7 μ. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans une Note précédente (1). Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence l'effet de l'interaction vibration-rotation sur les intensités des raies et de déterminer le moment dipolaire électrique à l'équilibre de la molécule HCl, ainsi que ses deux premières dérivées par rapport à la distance internucléaire. La dispersion théorique a été calculée en utilisant la formule de Kramers-Heisenberg dans laquelle ont été portés les éléments de matrice donnés par R. C. Herman et K. E. Shuler (2) pour le problème vibrationnel pur, corrigés par un facteur d'interaction vibration-rotation déterminé par R. Herman et R. F. Wallis (3), et multipliés par les éléments de matrice du rotateur rigide.

Le moment dipolaire électrique peut se développer en série au voisinage de la distance internucléaire à l'équilibre r_e :

$$M(r) = M_0 + M_1(r - r_e) + M_2(r - r_e)^2,$$

où r est la distance internucléaire et M_0 le moment dipolaire électrique à l'équilibre.

A la suite d'un calcul de perturbation du premier ordre effectué sur l'équation

d'onde radiale ([3]), le carré de l'élément de matrice vibrationnel se met sous la forme

$$|\mathfrak{M}_{v''}^{v'}(m)|^2 = |R^{v'v''}|^2(1 - c_1 m + c_2 m^2),$$

où v' est le nombre quantique de vibration de l'état le plus haut, et où

$$m = \begin{cases} J+1 & \text{pour la branche R,} \\ -J & \text{pour la branche P.} \end{cases}$$

J est le nombre quantique de rotation pour l'état initial. $R^{v'v''}$ est l'élément de matrice du moment dipolaire électrique pour un oscillateur harmonique ne tournant pas. c_1 et c_2 sont des facteurs de correction dus à l'interaction vibration-rotation.

Pour la transition $v' = 1$, $v'' = 0$, c_1 et c_2 s'écrivent

$$(1) \qquad \begin{cases} c_1 = \alpha_1 \theta + \beta_1, \\ c_2 = \alpha_2 \theta^2 + \beta_2, \end{cases}$$

où

$$(2) \qquad \theta = \frac{M_0}{M_1 r_e}$$

et où α_1, β_1, α_2, β_2 sont des coefficients qui s'expriment en fonction des constantes spectroscopiques de la molécule.

Un calcul de perturbation du second ordre effectué sur l'équation d'onde de l'oscillateur anharmonique avec une fonction potentielle développée en série suivant les puissances de $r - r_e$ jusqu'au terme de degré 4, permet de calculer $R^{v'v''}$ en fonction de M_1 et de M_2. Pour la bande fondamentale et la première harmonique, on obtient ([2])

$$(3) \qquad \begin{cases} |R^{10}|^2 = \left(\alpha^{-\frac{1}{2}} M_1 R_1^{10} + \alpha^{-1} M_2 R_2^{10}\right)^2, \\ |R^{20}|^2 = \left(\alpha^{-\frac{1}{2}} M_1 R_1^{20} + \alpha^{-1} M_2 R_2^{20}\right)^2, \end{cases}$$

où

$$\alpha = 4\pi^2 \omega_e c \mu h^{-1}$$

et où R_1^{10}, R_2^{10}, R_1^{20}, R_2^{20} sont des éléments de matrice calculés en fonction des constantes spectroscopiques de la molécule.

$|R^{10}|^2$, c_1 et c_2 ont été déterminés par la mesure de la dispersion entre les raies de rotation de la bande fondamentale de vibration, et $|R^{20}|^2$ par la mesure de la dispersion au voisinage de la raie R (2) de la première harmonique. Les calculs ont été effectués par la méthode des moindres carrés.

La première des équations (1) donne θ avec son signe, ce qui détermine sans ambiguïté le signe de M_1. Les équations (3) fournissent deux séries de valeurs de M_1 et M_2. M_1 porté dans (2) permet d'obtenir M_0. M_0 est connu par ailleurs par des mesures de constante diélectrique. Un choix peut donc être fait entre les deux solutions des équations (3).

Le tableau I donne nos résultats expérimentaux. θ_1 et θ_2 sont respectivement les valeurs de θ calculées en utilisant, soit la première, soit la deuxième des équations (1). Le bon accord entre les valeurs absolues de θ_1 et θ_2 est une indication en faveur de la validité de la théorie.

TABLEAU I.

$\lvert R^{10}\rvert^2$ (en D^2).	$\lvert R^{20}\rvert^2$ (en D^2).	c_1.	c_2.	θ_1.	θ_2.
$(5,162\pm0,05).10^{-3}$	$(4,27\pm0,2).10^{-5}$	$(2,513\pm0,03).10^{-2}$	$(2,696\pm0,3).10^{-4}$	0,899	$\pm0,914$

La précision des résultats est difficile à évaluer, les valeurs des erreurs indiquées ne sont que des estimations qui nous ont paru raisonnables.

Le tableau II donne les deux séries de valeurs pour M_0, M_1, M_2 déduites des résultats précédents en prenant pour θ la valeur θ_1 qui paraît la plus précise. Dans la dernière colonne, se trouvent les valeurs de M_0 déduites des valeurs les plus récentes du moment dipolaire électrique permanent corrigées par A. P. Altshuller (4). Nous avons retranché 0,015 D aux valeurs données par cet auteur pour tenir compte de l'asymétrie de la fonction potentielle de HCl.

TABLEAU II.

	Nos mesures		Altshuller.
	1re solution.	2e solution.	—0,015.
M_0 (en D)..........	1,004	1,092	1,085 1,080 1,074
M_1 (en D.Å^{-1})......	0,8763	0,9529	–
M_2 (en D.Å^{-2})......	1,360	−0,275	–

L'examen de ce tableau conduit à choisir la deuxième solution. L'expression la plus probable du moment dipolaire électrique calculée à partir de nos mesures est donc

$$M(r) = 1,092 + 0,953(r - r_e) - 0,275(r - r_e)^2,$$

où M est exprimé en debye, et $r - r_e$ en angström.

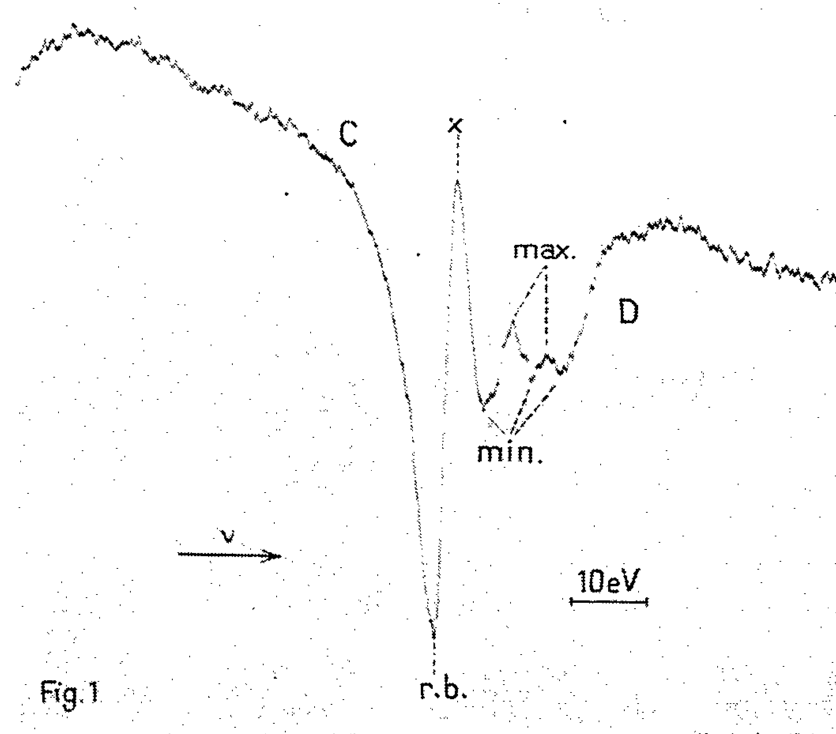
(*) Séance du 12 mars 1956.
(1) F. LEGAY, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 174.
(2) *J. Chem. Phys.*, **22**, 1954, p. 481-490.
(3) *J. Chem. Phys.*, **23**, 1955, p. 637-646.
(4) *J. Chem. Phys.*, **23**, 1955, p. 256-258.

RAYONS X. — *Distribution spectrale observée dans une région d'absorption propre du quartz.* Note (*) de Mlle **Yvette Cauchois** et Mme **Christiane Bonnelle**, présentée par M. Francis Perrin.

Cette Note présente les premiers résultats d'une étude de la distribution spectrale du rayonnement X réfléchi sélectivement par une lame de quartz, taillée parallèlement à sa face naturelle, dans la région de l'absorption K du silicium.

Dans une Note préliminaire ([1]), nous avions rappelé brièvement nos observations sur les distributions spectrales du rayonnement X mou données par divers cristaux dans leurs régions de diffusion et dispersion « anomales ». A ce propos, Mlle Héno a repris l'étude théorique de la diffusion cohérente du rayonnement de fréquence très voisine des fréquences propres des atomes diffusants; elle publie par ailleurs ([2]) ses premiers résultats appliqués au silicium dans le quartz pour des fréquences voisines de son absorption K. Il nous semble intéressant de rapporter simultanément les premiers résultats d'une étude expérimentale conduite sur ce même cas.

La courbe (*fig.* 1) ci-contre reproduit un enregistrement microphotométrique de l'un des clichés obtenus lorsque le rayonnement X continu émis sous 3 000 V par un tube à cathode de tantale et anticathode de



platine est réfléchi sélectivement, dans la région de l'absorption K du silicium, par les plans $10\bar{1}0$ d'une lame de quartz, taillée parallèlement à ces plans, montée sur notre spectrographe à focalisation ([3]). Les très fortes variations d'intensité que montre le microphotogramme correspondent en fait à une distribution uniforme de l'intensité du rayonnement continu; elles sont dues à l'absorption propre et à la diffusion anomale du

silicium du quartz analyseur. L'angle de Bragg moyen étant ici d'environ 52°, la diffusion a donc lieu sous environ 104°.

L'allure de la courbe varie quelque peu avec les conditions expérimentales; elle diffère toujours assez fortement de celle publiée pour la région K de l'aluminium dans le mica et aussi de celles obtenues pour d'autres cristaux. Toutefois, elle montre une raie noire moins intense que les raies appelées aussi x de l'aluminium et du silicium dans le mica, mais à laquelle nous sommes tentées de trouver une même origine. Les anomalies d'intensité se localisent ici approximativement entre 6 615 et 6 800 uX.

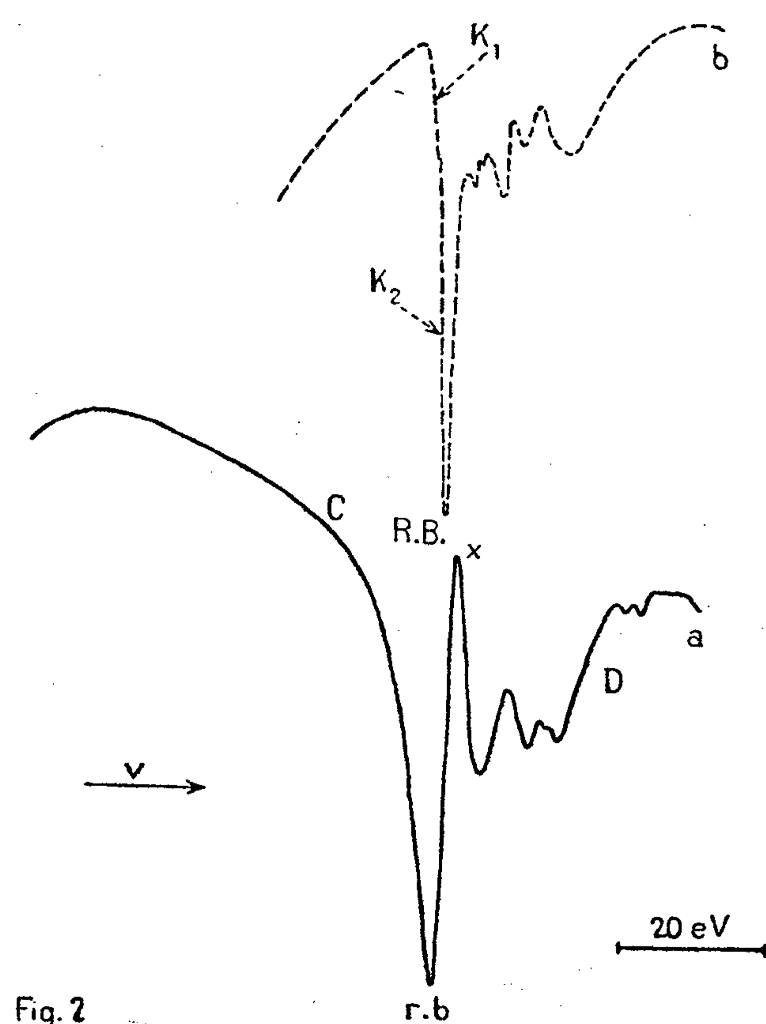


Fig. 2

La chute d'intensité C (*fig.* 1 et courbe schématique *a*, *fig.* 2) aboutit à un minimum (r. b.) ayant l'aspect d'une raie blanche sur les clichés originaux; elle est suivie par le maximum étroit noté x et par plusieurs minima et maxima secondaires et enfin par la remontée D. Les mesures, au sujet desquelles nous ferons plus loin quelques remarques, sont données dans le tableau I. Elles ont été effectuées par rapport aux émissions W $M\beta$ et Cd $L\gamma_1$ réfléchies respectivement en premier et deuxième ordres. Les informations que nous possédions sur le spectre d'absorption K du silicium dans le quartz étant insuffisantes, l'une de nous (C. Bonnelle), en effectue une nouvelle étude à l'aide d'un cristal analyseur de gypse. Nous en avons extrait les données du tableau II et la courbe schématique *b* (*fig.* 2) afin de confronter les variations de l'intensité réfléchie sélectivement avec les variations de l'intensité transmise par le quartz.

Tableau I.

	λ uX.	$\frac{\nu}{R}$	eV.
C..........	6755	$134,9_0$	$1831,_3$
r. b........	$6704,_4$	$135,9_2$	$1845,_1$
x..........	$6691,_7$	$136,1_8$	$1848,_6$
1er min.....	$6675,_6$	$136,5_1$	$1853,_1$
1er Max.....	$6666,_2$	$136,7_0$	$1855,_7$
D..........	6630	$137,4_5$	$1865,_9$

Tableau II.

	λ uX.	$\frac{\nu}{R}$	eV.
K_1..........	$6704,_4$	$135,9_2$	$1845,_1$
K_2..........	$6699,_8$	$136,0_1$	$1846,_3$
R. B.......	$6696,_3$	$136,0_9$	$1847,_4$
1er Max.....	$6686,_2$	$136,2_9$	$1850,_1$
1er min.....	$6682,_4$	$136,3_7$	$1851,_2$
2e Max.....	$6675,_6$	$136,5_1$	$1853,_1$
2e min.....	$6668,_7$	$136,6_5$	$1855,_0$

On voit que la chute C débute à une fréquence très inférieure à celle de la discontinuité, que le minimum r. b. apparaît très voisin de K_1 et nettement distinct du maximum d'absorption R. B. La raie x paraît correspondre à une énergie voisine de celle de ce maximum R. B. mais probablement supérieure d'environ 1 eV.

On remarque donc surtout que la chute d'intensité C n'est pas la discontinuité d'absorption K de Si et qu'il existe une raie x « de résonance » dont la fréquence est voisine, mais peut-être un peu supérieure à celle de la raie d'absorption. Il est difficile d'être affirmatif sur ce point. Nous comparons ici une courbe d'intensité réfléchie sélectivement par une lame de quartz, avec une courbe d'intensité transmise à travers une couche mince de poudre de silice cristallisée d'origine toute différente. De plus, l'anomalie de diffusion qui semble ressortir de nos études laisse attendre comme probable une anomalie de dispersion pour les fréquences propres des éléments du cristal. Il nous est actuellement impossible d'en tenir compte pour la mesure des fréquences du spectre $10\bar{1}0$ du quartz, faute de données quantitatives, théoriques ou expérimentales. Nous avons simplement introduit dans nos calculs les valeurs de la constante réticulaire du quartz corrigée pour les réflections $10\bar{1}0$ et $20\bar{2}0$ à l'aide des valeurs moyennes des décréments de l'indice déduites de la thèse de A. Larsson [4]. Il est possible que la mesure de la raie x soit alors entachée d'une erreur que nous estimons provisoirement de l'ordre de l'unité X, ou environ 0,3 eV.

Il est remarquable que les caractères qui se dégagent de notre étude expérimentale soient en bon accord général avec les résultats théoriques de M[lle] Héno, malgré les approximations conventionnelles qu'elle a dû faire pour pouvoir conduire ses calculs numériques dans le cas du quartz et notre ignorance du degré d'imperfection du cristal ainsi que du coefficient d'absorption effectif.

Dans l'état actuel des études en cours, l'interprétation suggérée pour ces anomalies de distribution spectrale semble donc se vérifier.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) Y. Cauchois, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 100.

(2) Y. Heno, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1599.

(3) Y. Cauchois, *J. Phys. Rad.*, 8e série, 6, 1945, p. 89-96.

(4) *Dissertation*, Uppsala, 1929.

RAYONS X. — *Essai d'interprétation théorique de la diffusion anomale des rayons* X *par les cristaux*. Note (*) de Mlle **Yvonne Heno**, présentée par M. Francis Perrin.

L'auteur publie les premiers résultats sur une théorie quantique générale de la diffusiou atomique cohérente; elle l'applique aux rayons X et donne des résultats numériques approximatifs pour la diffusion des rayons X, par le quartz, dans le voisinage de la fréquence d'absorption K du silicium.

Dans une Note récente (1) Mlle Cauchois a résumé des observations relatives à des perturbations de l'intensité du rayonnement X réfléchi sélectivement par un cristal, qui se manifestent lorsque la fréquence incidente est voisine d'une fréquence d'absorption de l'un des éléments de ce cristal; elle a proposé de les interpréter comme un effet de résonance. J'ai tenté de justifier ce point de vue dans un cas particulier : celui du silicium dans le quartz.

Jusqu'à présent, la théorie quantique avait permis d'introduire dans les facteurs de diffusion atomiques des termes correctifs qui tenaient compte des fréquences propres; mais elle aboutissait à une formule approchée inapplicable pour les fréquences incidentes trop voisines de celles-ci (2).

D'autre part, Prins et plus récemment Parratt et Hempstead (3), utilisant une formule classique pour le facteur de diffusion atomique et une loi simple pour le coefficient d'absorption qui lui est relié, ont considéré ce voisinage immédiat et ont trouvé, dans ce cas, pour le facteur de diffusion, un point anguleux, ce qui se traduirait par une chute d'intensité, en désaccord avec les résultats expérimentaux cités plus haut.

J'ai d'abord établi une formule quantique pour la section efficace de diffusion atomique cohérente; elle est applicable aux rayons X, et elle est valable pour toute fréquence incidente, y compris le cas où cette fréquence coïncide avec une fréquence propre de l'atome considéré; pour le faire, j'ai utilisé la théorie générale des phénomènes d'amortissement (« damping ») de W. Heitler (4).

Utilisant pour le rayonnement les notations de W. Heitler (5), et prenant pour énergie zéro de l'atome, celle qui correspond à l'état fondamental, j'ai trouvé, pour la probabilité par unité de temps, de diffusion cohérente du quantum k_λ :

$$\omega_{2\lambda\lambda|0} = \frac{2\pi}{\hbar}\left| H^{(2)}_{2\lambda\lambda|0} + \sum_i \frac{H^{(-)}_{2\lambda\lambda|1i\lambda}\left[H^{(1)}_{1i\lambda|0} + F_{1i\lambda|0}\right]}{k_\lambda - E_i + i\frac{\hbar}{2}\gamma_{i\lambda}} + \sum_i \frac{H^{(1)}_{2\lambda\lambda|1'i\lambda}\left[H^{(1)}_{1'i\lambda|0} + F_{1'i\lambda|0}\right]}{-(k_\lambda + E_i) + i\frac{\hbar}{2}\gamma'_{i\lambda}}\right|^2 \rho_\lambda;$$

où

l'indice o représente l'état initial (atome dans l'état fondamental + rayonnement);

l'indice $1i\lambda$ représente une série d'états intermédiaires (atome dans l'état excité i, après absorption du quantum k_λ);

l'indice $1'i\lambda$ représente une autre série d'états intermédiaires (atome dans l'état excité i, après émission du quantum k'_λ);

l'indice $2\lambda\lambda$ représente l'état final (atome dans l'état fondamental, après absorption d'un quantum k_λ et émission d'un quantum k'_λ);

$F_{1i\lambda|0}$ et $F_{1'i\lambda|0}$ sont des expressions qui portent sur des produits d'éléments de matrice au moins du troisième ordre; je les négligerai pour le moment, par rapport aux éléments de matrice $H^{(1)}$ qui sont du premier ordre;

$\gamma_{i\lambda}$ et $\gamma'_{i\lambda}$ sont des quantités complexes dont la partie réelle représente la largeur de la transition considérée, tandis que la partie imaginaire correspond à un déplacement de niveau (genre effet Lamb); je laisse de côté cette dernière dans le présent calcul; la partie réelle de $\gamma_{i\lambda}$ est la somme de la largeur due au processus de diffusion, et de celle due à tous les processus possibles de fluorescence et de transitions sans rayonnement; quant à la partie réelle de $\gamma'_{i\lambda}$, c'est la probabilité d'absorption du quantum k_λ;

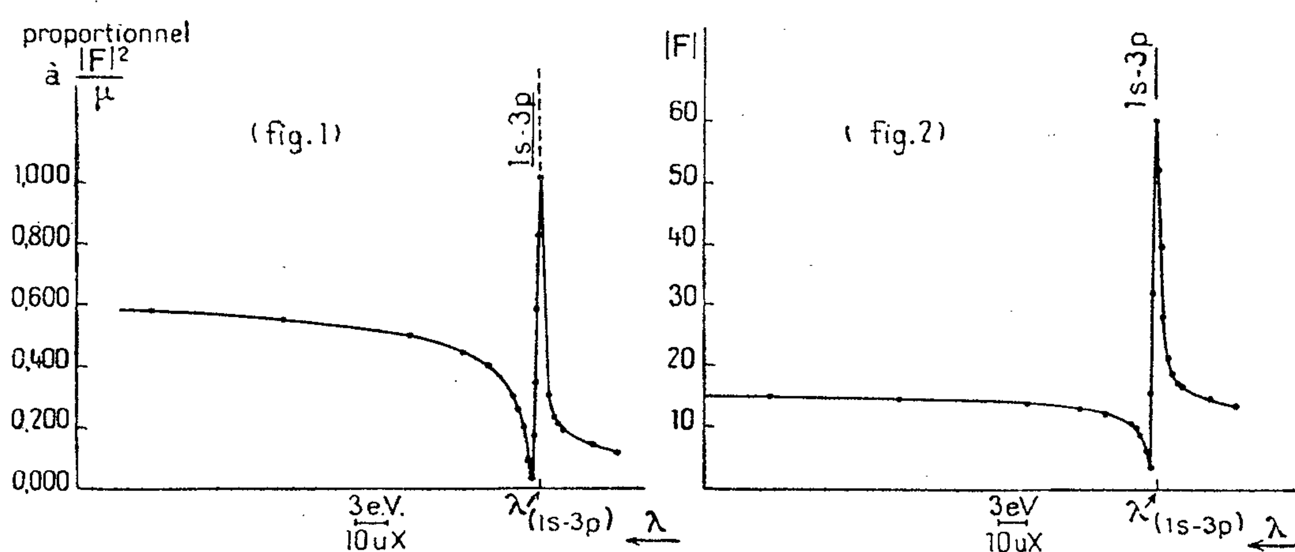
ρ_λ est la densité des états correspondant à l'émission du quantum k'_λ.

Cette formule m'a servi à calculer la section efficace de diffusion cohérente, puis le facteur de diffusion atomique.

Pour obtenir des résultats numériques approximatifs, dans le cas du silicium, au voisinage immédiat de sa fréquence d'absorption K, j'ai admis que tous les $\gamma_{i\lambda}$ et $\gamma'_{i\lambda}$ étaient égaux entre eux, et avaient une même valeur déduite par extrapolation des valeurs expérimentales données par Parratt ([6]). De plus j'ai utilisé comme fonctions d'onde, des produits antisymétrisés de fonctions d'onde électroniques; dans les termes, faisant intervenir un passage virtuel par un état discret, j'ai pris des fonctions d'onde hydrogénoïdes avec constantes d'écran de J. Slater ([7]); dans les termes, faisant intervenir un passage virtuel par un état du continu, je me suis inspirée du travail de H. Hönl ([8]). Enfin j'ai calculé le facteur de structure du quartz, correspondant à la diffusion sous l'angle de Bragg, des fréquences voisines de la fréquence d'absorption K du silicium.

Si le cristal peut être considéré comme « idéalement imparfait », l'intensité intégrée est proportionnelle à $|F|^2/\mu$, où F est le facteur de structure et μ le coefficient d'absorption linéaire du cristal ([9]); alors que, si le cristal est idéalement parfait, l'intensité intégrée est proportionnelle à $|F|$, si l'on néglige l'absorption ([10]). Ne pouvant trancher ici, entre les deux hypothèses (mais donnant cependant plus de poids à la première), j'ai construit par points deux courbes qui représentent, en fonction de la longueur d'onde, des quantités respectivement proportionnelles à ces deux intensités (*fig.* 1 et 2).

Ayant, dans ce premier travail, calculé le facteur de diffusion du silicium qui correspond à l'atome libre, je ne puis l'utiliser dans l'expression du facteur de structure du quartz, pour des fréquences correspondant au passage virtuel de l'électron K par les premiers niveaux virtuels du continu, ni pour les fréquences légèrement inférieures; car les termes de correction les plus importants sont alors ceux relatifs à ce passage, et les calculs faits, valables pour l'atome à l'état libre, ne conviennent pas pour l'atome dans le cristal. J'ai donc limité les courbes du côté des grandes fréquences.



Pour les fréquences correspondant au passage virtuel de l'électron K par un niveau discret, j'ai supposé, en première approximation, que le processus, dans le cristal, est analogue à celui qui se produit dans l'atome libre.

Avec ces approximations, il apparaît, sur les courbes obtenues, un minimum d'intensité, suivi d'un maximum vers les fréquences croissantes; ce dernier coïncide avec la première fréquence de résonance ([11]) dans le cas du cristal parfait, mais est légèrement déplacé, vers les fréquences croissantes, dans le cas du cristal « idéalement imparfait »; il semble que cet effet de résonance devrait être suivi par des effets analogues, d'importance décroissante, correspondant aux autres fréquences de résonance, mais les approximations actuelles sur les fonctions d'onde ne m'ont pas permis de les mettre en évidence. Néanmoins, les courbes théoriques sont en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux rapportés d'autre part ([12]).

(*) Séance du 5 mars 1956.

([1]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 100.

([2]) R. W. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays*, 1954, p. 141.

([3]) J. A. Prins, *Z. Phys.*, 47, 1928, p. 479; L. G. Parratt et C. F. Hempstead, *Phys. Rev.* 94, 1954, p. 1593.

([4]) *The quantum theory of radiation*, 1954, p. 163.

([5]) *Loc. cit.* ([4]), chap. V.

([6]) L. G. Parratt et G. F. Hempstead, *loc. cit.* ([3]).

([7]) *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.

([8]) *Z. Phys.*, 84, 1933, p. 1.

([9]) R. W. JAMES, *loc. cit.* ([2]), p. 269, formule (6.2).

([10]) R. W. JAMES, *loc. cit.* ([2]), p. 269, formule (6.3).

([11]) J'appelle fréquence de résonance, la fréquence correspondant au passage de l'électron K par un niveau discret.

([12]) Y. CAUCHOIS et C. BONNELLE, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1596.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *État isomérique de courte période dans* $UX_2(^{234}Pa)$. Note (*) de MM. **HAMLET VARTAPETIAN** et **LOUIS DICK**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Par la méthode des coïncidences retardées, à l'aide de scintillateurs INa(Tl), on montre que le niveau de 93 keV a une période de $T_{1/2} = (1,8 \pm 0,3)\,10^{-9}$ s. On précise également la nature des transitions γ de UX_2.

$UX_1(^{234}Th)$ de période 24 jours donne par désintégration β, $UX_2(^{234}Pa)$ de période 1,14 mn; celui-ci se désintègre à son tour pour donner ^{234}U. Les études effectuées jusqu'en 1953 ([1]) indiquaient l'existence dans l'UX_2 d'un rayonnement γ unique de 93 keV, considéré comme un E_1 ou E_2 d'après son coefficient de conversion α_L dans la couche L. Feather ([2]) dans sa systématique des niveaux des noyaux impairs-impairs, le classe comme étant un rayonnement M_1. Johansson a mis en évidence ([3]) trois rayonnements γ : 92, 63 et 29 keV. Les rayonnements de 63 keV et de 29 keV sont en coïncidence et forment une cascade allant du niveau de 92 keV au niveau fondamental. Il indique de plus l'intensité de chaque rayonnement, son coefficient de conversion interne α_L et sa nature.

L'étude de UX_1 peut s'effectuer sans que l'on soit gêné par les rayonnements de UX_2, ceux-ci étant de grande énergie. La source d'UX_1, contenant très peu de matière, que nous avons utilisée pour les coïncidences β-γ a été préparée par M. Bouissières.

Période du niveau de 93 keV. — Le rayonnement β d'énergie maximum $E_{max} \simeq 100$ keV est détecté par un cristal d'anthracène, les rayonnements γ par un scintillateur INa(Tl). L'appareillage de coïncidences rapides est celui décrit dans une Note précédente ([4]). Nous avons mesuré deux fois la période, en effectuant les coïncidences retardées β-γ de 93 keV et β-γ de 64 keV (*fig.* 1, courbe I), ces deux rayonnements γ n'étant pas en coïncidences.

La courbe (II) de référence est celle des coïncidences β-photons X_k du ^{203}Hg ($T_{1/2} \simeq 10^{-10}$ s). On ne peut négliger dans la pente de la courbe I (avec période), la pente propre due à la vie moyenne d'apparition du 1er photoélectron créé par le rayonnement γ de 64 keV dans INa(Tl). Aussi nous avons déterminé la période par la méthode du déplacement du centre de gravité ([5]). On retrouve la même période sur les deux rayonnements de 64 et 93 keV

qui partent du niveau de 93 keV et

$$T_{\frac{1}{2}} = (1,8 \pm 0,3).10^{-9}\,\text{s}.$$

Nature des rayonnements γ. — Les valeurs des coefficients de conversion interne α_L calculées par M. E. Rose ([2]) permettent de préciser la nature des rayonnements γ.

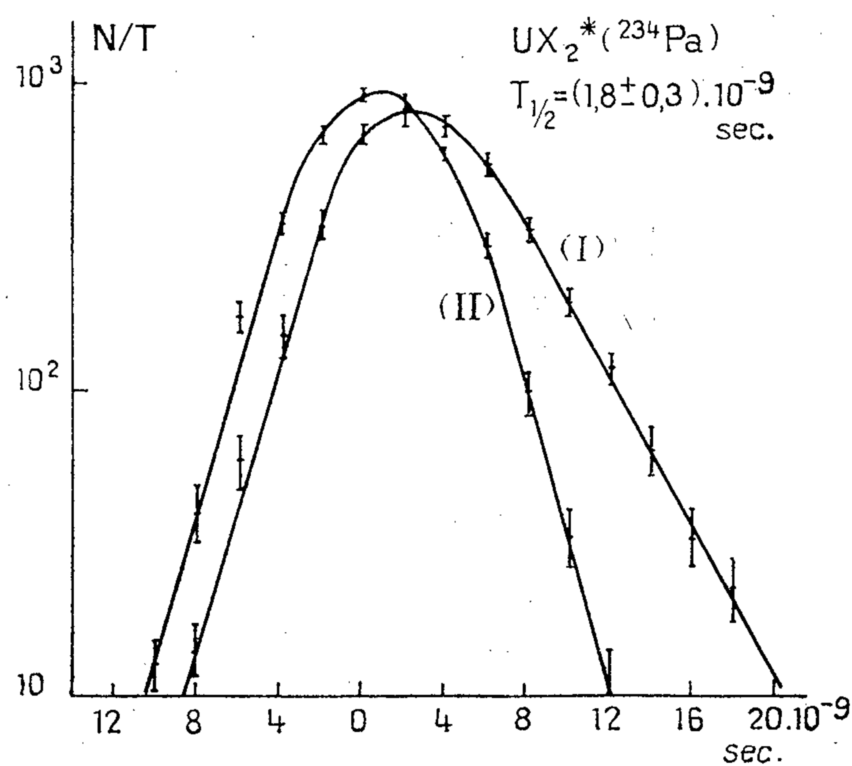


Fig. 1. — Coïncidences retardées entre les rayonnements β(E_{max} = 100 KeV) et γ de 64 KeV de UX_1. Temps de résolution du circuit de coïncidence $2\tau_0 = 8,2.10^{-9}$ s.

Pour le rayonnement de 29 keV, Johansson trouve un coefficient de conversion $\alpha_L = 10$ et une nature E_2 (en se basant sur la seule valeur de α_{L_1} des anciennes tables de Gellmann et al.). Nous avons évalué le rapport (N_L/N_γ), du nombre de photons X_L au nombre de γ de 29 keV, en traçant le spectre en coïncidence avec le rayonnement de 64 keV. Si W_L est le rendement de fluorescence ($W_L \simeq 0,46$) on a $\alpha_L = (N_L/N_\gamma)\,(1/W_L)$. Compte tenu des différences d'absorption dans les écrans et du rendement de coïncidence pour le temps de résolution utilisé, $2\tau_0 = 1,4.10^{-8}$ s, on trouve $\alpha_L = 11$ en accord avec la valeur de Johansson. Cette valeur se rapproche le plus de celle correspondant à un rayonnement E_1 où $\alpha_L = 2$, pour M_1 et E_2 respectivement $\alpha_L = 120$ et $\alpha_L \simeq 3000$. On peut remarquer que des mesures effectuées sur le rayonnement γ de 27 keV de ^{227}Ac considéré comme un E_1 donnent ([6]) la valeur $\alpha_L \simeq 7$ supérieure à la valeur calculée de l'ordre de $\alpha_L = 2$.

Le rayonnement de 64 keV avec $\alpha_L = 0,25$ ([3]) est en accord avec E_1 pour lequel $\alpha_L = 0,3$.

Pour le rayonnement de 93 keV, Johansson trouve un coefficient $\alpha_L = 2,5$ et une nature E_2. Or pour un E_2, $\alpha_L = 40$ et E_1, $\alpha_L = 0,10$. Pour un rayonnement M_1 d'après M.E. Rose $\alpha_L = 5$. Or les valeurs théoriques des coefficients α_{L_1}

pour des M_1 seraient inférieures aux valeurs données par Rose, si l'on tient compte de la grandeur finie du noyau [7]. Ainsi pour le rayonnement M_1 de 40 keV du ThC″, J. W. Weale [8] trouve un coefficient de conversion expérimental $\alpha_L = 15,7 \pm 1,6$ inférieur à la valeur théorique $\alpha_L = 22,8$. Le rayonnement de 93 keV est compatible avec M_1.

Ceci conduit au schéma de la figure 2. On ne peut pas se prononcer sur la position respective des deux rayonnements γ de 29 keV et 64 keV.

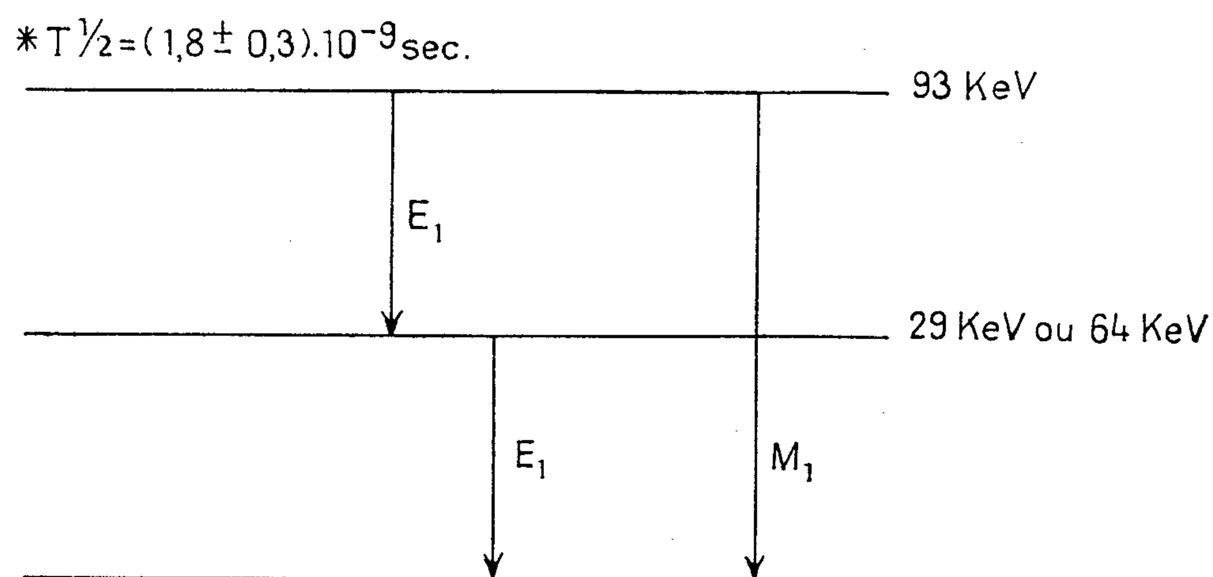


Fig. 2. — Schéma des niveaux de UX_2. L'ordre des deux rayonnements E_1 n'est pas déterminé.

Connaissant les intensités relatives des rayonnements qui partent du niveau de 93 keV [3] on peut calculer leurs vies moyennes γ partielles. On trouve pour le M_1 de 93 keV, $\tau_\gamma = 1,2 \cdot 10^{-8}$ s. La formule de Weisskopf conduit à une valeur de τ_γ, 270 fois plus petite. Ce qui placerait cette transition dans la catégorie des transitions M_1 «interdites» [9].

Pour le rayonnement E_1 de 29 keV, si l'on admet que c'est lui qui part du niveau de 93 keV, on trouve $\tau_\gamma = 10^{-7}$ s, qui correspond bien aux vies moyennes γ des rayonnements E_1 à longue période de certains noyaux lourds [6]. Pour le rayonnement de 64 keV, on trouverait $\tau_\gamma \simeq 10^{-8}$ s.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) E. F. de Haan, G. J. Sizoo et P. Kramer, *Physica*, **19**, 1953, p. 1201.
(2) β *and* γ *ray Spectroscopy*, K. Siegbahn, 1955, chap. XXIII; M. E. Rose, *Ibid.*, chap. XIV.
(3) A. E. Johansson, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 1075.
(4) L. Dick, R. Foucher, N. Perrin et H. Vartapétian, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1335.
(5) Z. Bay, *Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 419.
(6) J. Teillac, M. Riou et P. Desneiges, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 41.
(7) L. A. Sliv, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 523.
(8) *Proc. Phys. Soc.*, A, **68**, 1955, p. 35.
(9) H. Vartapétian, L. Dick, R. Foucher et N. Perrin, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 103.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'hydrolyse de quelques complexes ferropentacyanés.* Note de M[lle] **Jacqueline Legros**, présentée par M. Paul Pascal.

La réaction colorée du nitrosobenzène sur les ferrosulfito, arsénito et amminopentacyanures a permis l'étude cinétique de leur hydrolyse. Elle est la plus rapide pour le dérivé amminé, la plus lente pour le dérivé arsénité; elle est limitée par la réaction inverse dans le cas du dérivé sulfité, de sorte qu'on aboutit à des équilibres qui ont été étudiés.

Les solutions de ferrocyanure se dissocient spontanément en ferroaquopentacyanure et cyanure; la réaction est limitée par la réaction inverse de telle sorte qu'on aboutit à des équilibres (1). Par addition de nitrosobenzène, on peut capter les ions aquopentacyanés aussitôt formés, empêcher ainsi toute réaction inverse et suivre colorimétriquement la cinétique de la décomposition des solutions de ferrocyanure. L'influence du pH a conduit à penser que l'ion responsable de la dissociation n'est pas $Fe(CN)_6^{----}$ mais $Fe(CN)_6H^{---}$ (1).

Je me suis proposé d'examiner de la même manière le comportement de divers complexes ferropentacyanés. Mes recherches ont porté sur les dérivés sulfité, arsénité et amminé. C'est le ferrosulfitopentacyanure qui m'a permis l'étude la plus complète; j'ai retrouvé des faits très comparables à ceux observés avec le ferrocyanure, avec cette différence que les solutions de ferrocyanure sont les plus stables.

Dans tous les cas j'ai reconnu que la réaction était d'ordre 1 par rapport aux complexes pentacyanés et d'ordre 0 par rapport au nitrosobenzène, s'il est mis en quantité suffisante, comme dans le cas du ferrocyanure. Ici encore les vitesses sont le plus souvent sensibles à l'influence du pH et j'ai toujours opéré en milieu tamponné.

Ferrosulfitopentacyanures. — L'étude a porté d'abord sur des solutions fraîchement préparées. L'influence du pH est manifeste; les constantes de vitesse atteignent une valeur constante et maximum pour les pH inférieurs à 7. Pour les pH supérieurs à 7 elles décroissent jusqu'à une valeur limite minimum pour les pH de l'ordre de 10 et s'y maintiennent pour les pH supérieurs. Ici encore on est conduit à admettre la coexistence des deux ions $Fe(CN)_5SO_3H^{----}$ et $Fe(CN)_5SO_3^{-----}$ en équilibre acido-basique; le premier, seul présent aux pH assez acides, réagirait beaucoup plus vite que le second, seul présent aux pH alcalins. Contrairemeut au cas du ferrocyanure les deux ions acide et basique, apparaissent donc tous deux susceptibles de réagir; il est vrai que tous deux ont une structure nécessairement dissymétrique.

La cinétique a été suivie de 0 a 20°. Pour les pH acides l'énergie d'activation a été trouvée de l'ordre de 30 Kcal par mole entre 10 et 20°.

Les solutions vieillies de ferrosulfitopentacyanure changent de comportement; j'ai reconnu en effet qu'elles s'hydrolysaient. J'ai suivi cette réaction

à 0° en pH 8,9 en opérant sous atmosphère d'azote; il importe en effet d'opérer en absence d'oxygène qui hâte l'évolution, vraisemblablement par suite de l'oxydation du sulfite. La réaction d'hydrolyse produit du sulfite et du ferroaquopentacyanure que j'ai pu doser en mettant à profit sa réaction immédiate sur le nitrosobenzène. L'hydrolyse est limitée par la réaction inverse et on aboutit à un équilibre (en présence d'oxygène l'évolution est totale). Des teneurs en ferroaquopentacyanure à l'équilibre j'ai déduit les valeurs de la constante d'équilibre K, rapportée aux concentrations :

$$K = \frac{(\text{sulfite})\ (\text{ferroaquopentacyanure})}{(\text{ferrosulfitopentacyanure})}$$

j'ai trouvé de l'ordre de 10^{-4} mole. J'ai pu suivre les déplacements d'équilibre par addition de sulfite en quantités connues.

De la valeur de la constante d'équilibre et de l'allure de la cinétique, il est aisé de déduire les valeurs des constantes de vitesse des deux réactions inverses. J'ai bien retrouvé pour la constante de la réaction d'hydrolyse la valeur trouvée dans les expériences effectuées en présence de nitrosobenzène. C'est ainsi que j'ai trouvé dans les expériences d'hydrolyse $9{,}8\text{-}11{,}5 \cdot 10^{-3}$ en pH 8,9 à 0° et $10{,}7\text{-}11{,}9 \cdot 10^{-3}$ pour la constante de vitesse en présence de nitrosobenzène, l'unité de temps adoptée étant l'heure. Il n'est donc pas douteux que, comme dans le cas des ferrocyanures, la vitesse de la réaction du nitrosobenzène soit conditionnée par la vitesse même de la réaction d'hydrolyse.

Ferroarsénitopentacyanures. — Ici encore les constantes de vitesse atteignent une valeur constante maximum pour les pH inférieurs à 7 ; pour les pH supérieurs elles diminuent régulièrement sans qu'un second palier ait pu être mis en évidence. Il apparaît donc que l'ion acide $Fe(CN)_5AsO_2H^{---}$ est le plus réactif.

Les solutions de ferroarsénitopentacyanure réagissent beaucoup plus lentement sur le nitrosobenzène que les solutions de ferrosulfitopentacyanure; c'est ainsi que, à 20°, en pH 6,8, les constantes de vitesse ont été trouvées respectivement égales à 0,13 et 2,3, les unités utilisées étant l'heure et la mole. Aussi bien les solutions des dérivés arsénités se conservent beaucoup mieux aux températures usuelles et aucun phénomène d'hydrolyse ne peut être mis en évidence à ces températures.

Les mesures ont été effectuées à diverses températures entre 20 et 40°. L'énergie d'activation en milieu acide a été trouvée égale à 28 kcal.

Ferroamminopentacyanures. La réaction sur le nitrosobenzène est ici très rapide aux températures ordinaires. Le taux de réaction atteint 90 % en 3 mn à 20°. Cette circonstance peut être mise à profit pour établir aisément la courbe d'étalonnage du colorimètre pour le dosage du complexe coloré. La cinétique n'a pu être suivie qu'à la température de 0°; les vitesses apparaissent indépen-

dantes du pH entre 5,5 et 11; pour les pH plus acides le ferroamminopentacyanure se décompose.

En résumé, les dérivés pentacyanés étudiés présentent des analogies avec le ferrocyanure qui, sous sa forme réactive $Fe(CN)_6H^{---}$ peut lui-même être considéré comme le dérivé pentacyané $Fe(CN)_5(HCN)^{---}$. On peut remarquer que les énergies d'activation trouvées sont toujours du même ordre de grandeur alors que les constantes de vitesse sont très variables; les différences de réactivité paraissent donc attribuables aux variations des entropies d'activation.

(1) G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 44.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des conditions du traitement thermique sur la teneur en boehmite des produits de déshydratation partielle de l'hydrargillite.* Note de MM. **Robert Courtial, Yves Trambouze** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Les recherches effectuées par de nombreux auteurs (1) dans le but de définir le mécanisme de décomposition thermique des hydrates d'alumine, sont fondées sur les variations de composition chimique, de structure et de texture des solides au fur et à mesure que progresse la déshydratation. Les mêmes travaux montrent l'importance du protocole de chauffage adopté, ce qui implique que tout mécanisme envisagé rende compte de l'influence des paramètres statiques et cinétiques correspondants sur les processus de dissociation. Il nous a paru nécessaire de procéder dans ce but à une étude systématique du rôle que les conditions d'un chauffage sous la pression atmosphérique exercent sur la teneur en boehmite cristallisée dans les produits de déshydratation incomplète de l'hydrargillite.

L'hydrargillite utilisée a une granulométrie comprise entre 50 et 70 μ. Elle titre 34,64 % d'eau, 0,12 % de Na_2O et 0,012 % de FeO. La teneur en eau d'un produit de déshydratation partielle est déterminée par perte au feu à 1100°. Le pourcentage de boehmite (B/E) du même échantillon est mesuré par la méthode mise au point par deux d'entre nous (2). Cette méthode est fondée sur la propriété d'une solution 7 N d'acide fluorhydrique de dissoudre rapidement et complètement aussi bien l'hydrargillite que les phases autres que la boehmite cristallisée engendrées par le traitement d'un trihydrate dans des conditions telles que la dissociation soit partielle ou à peu près complète. Comme le même réactif dissout également les gels microcristallins de boehmite, il faudrait en toute rigueur tenir les résultats ci-dessous comme des valeurs minima dans le cas où la décomposition de l'hydrargillite engendrerait, aux côtés de la boehmite cristallisée, le même composé dans un état d'organisation très défectueux ou de fragmentation très poussée.

Nous avons d'abord soumis l'hydrargillite, étendue en couche mince dans une large capsule en platine, à un traitement brutal en introduisant brusquement la coupelle dans un four porté à 900°C et en l'y maintenant durant un temps limité *t*. Nous avons obtenu les résultats suivants :

t (sec)	30.	33.	35.	36.	43.
$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$	2,09	1,87	1,70	1,67	0,72
$\frac{B}{E}$ (%)	4,5	6,0	7,2	7,6	11,2

Cependant, un chauffage même très bref à 900°C peut provoquer la dissociation d'une partie de la boehmite formée aux dépens de l'hydrargillite, puisque ce monohydrate commence à se déshydrater vers 400° sous la pression atmosphérique. Aussi avons-nous réalisé des traitements analogues vers 350°, l'échantillon étant préalablement porté à 100° pour hâter sa mise en température. Comme prévu, les teneurs en boehmite des solides traités sont nettement plus élevées. Ainsi, un échantillon chauffé 20 mn à 340°C titre 0,60 H_2O/Al_2O_3 et 21,6 % de boehmite. Aucun essai n'a fourni de solide à plus de 25 % de monohydrate.

De telles teneurs sont toutefois inférieures à celles d'échantillons soumis à des traitements thermiques plus progressifs. Dans les conditions habituelles de chauffage en montée linéaire de température qu'exige l'analyse thermique différentielle (8°/mn) ([3]), les variations du pourcentage de boehmite et de la teneur en eau de l'échantillon traité sont :

$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$	2,5	0,85	0,75
$\frac{B}{E}$	18,6	23	28

Une montée de température plus lente (2°,5/mn) permet de définir avec précision la température finale T du traitement conduisant à la composition définie par la teneur en eau et la teneur en boehmite (B/E) de l'échantillon, d'où est déduit le pourcentage d'hydrargillite retrouvé à l'état de monohydrate (B/H_0) :

T°C.	$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$.	$\frac{B}{E}$. (%).	$\frac{B}{H_0}$. (%).
206	2,96	2,5	2,5
225	2,88	5,0	4,5
237	2,75	9,5	9,2
242	2,72	12,1	11,9
264	2,60	14,9	14,2
281	2,51	18,8	17,7
287	2,44	20,8	19,5
312	1,91	23,3	20,5
350	0,95	26,7	20,5
378	0,60	28,1	20,5

Le chauffage en montée extrêmement lente de température, c'est-à-dire par paliers isothermes à des températures T successivement croissantes, chaque palier durant un temps t, se traduit par des variations de composition différentes :

T°C.	t (heures).	$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$.	$\frac{B}{E}$.	$\frac{B}{H_0}$.
134	40	3	0	0
182	23	2,69	12,5	12,0
196	48	2,56	16,9	16,0
200	24	2,51	20,2	19,0
217	19	2,43	23,6	22,2
236	15	2,35	25,8	23,9
236	34	1,72	28,0	23,9
236	63	1,48	29,0	23,9
238	24	1,14	30,4	23,9
240	40	0,90	31,5	23,9
258	66	0,69	32,6	23,9
260	504	0,64	32,8	23,9

Mais les mêmes taux de déshydratation peuvent être réalisés sans recourir à des températures aussi élevées, à condition de prolonger beaucoup la durée du chauffage. Ainsi nous avons chauffé un échantillon d'hydrargillite à 164° C sous la pression atmosphérique durant 230 jours. La perte de poids relativement rapide au début (13 mg/g le premier jour) n'est plus que de 0,02 mg/g en 24 h au terme de ce traitement. Le solide titre alors 2,58 H_2O/Al_2O_3 et 16,9 % de boehmite.

L'ensemble de ces résultats montre clairement que pour un même taux de déshydratation, la teneur en boehmite est toujours plus faible dans un échantillon soumis à un chauffage brutal que dans ceux résultant d'un traitement plus modéré, les dissociations les plus lentes ne donnant cependant pas nécessairement les solides les plus riches en monohydrate. Certains auteurs ([4]) ont avancé l'hypothèse que la boehmite se formerait au sein des cristaux d'hydrargillite sous l'effet d'une forte pression de vapeur d'eau. Cette hypothèse, qui est en désaccord avec les conceptions cinétiques sur la dissociation des solides, paraît difficilement conciliable avec les présents résultats, une pression interne de vapeur d'eau devant être d'autant plus élevée et plus efficace que la vitesse de chauffage est plus grande. Par contre, des travaux antérieurs de Eyraud, Goton, et l'un de nous ([5]) ont établi que l'apparition de la boehmite cristallisée dans un chantillon d'hydrargillite est précédée par la formation d'une phase instable impliquant une augmentation d'enthalpie très supérieure à celle de la réaction hydrargillite → boehmite, et que cette phase instable peut, *dans certaines conditions*, engendrer exothermiquement la boehmite cristallisée. Nos résultats paraissent parfaitement en accord avec ce mécanisme responsable du début de la déshydratation de l'hydrargillite. Mais avant de confronter méca-

nisme et résultats, il était indispensable de compléter l'analyse des échantillons par la détermination de leur teneur en hydrargillite non transformée. Les travaux effectués dans ce sens feront l'objet d'une prochaine publication.

(1) *Voir* par exemple : A. S. Russel, *Aluminum Company of America*, *Technical paper*, n° 10, 1953; J. H. de Boer, J. M. H. Fortuin et J. J. Steggerda, *Proc. Kon. Ned. Ak. Wet.*, B 57, 1954, p. 170 et 434; Ch. Eyraud, R. Goton et M. Prettre, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1028; D. Papée et A. Tertian, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 983.

(2) Y. Trambouze et R. Courtial, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1029.

(3) Y. Trambouze, Tran Huu The, M. Perrin et M. V. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 425.

(4) D. Papée et P. Tertian, *loc. cit.*; P. Chatelain, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 46.

(5) Ch. Eyraud, R. Goton et M. Prettre, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1082; R. Goton, *Thèse*, Lyon, 1955.

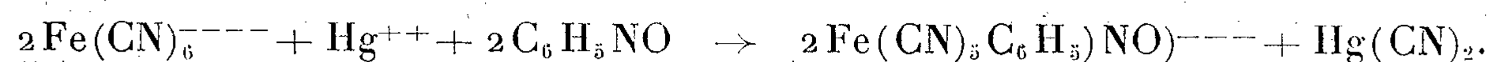
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'action des sels mercuriques sur les ferrocyanures en solutions aqueuses : I. La réaction stœchiométrique.* Note de M. **Guy Emschwiller** (1) présentée par M. Paul Pascal.

Les sels mercuriques sont susceptibles de réagir stœchiométriquement sur les ferrocyanures à raison de deux ions ferrocyanures par ion mercurique. En opérant en présence de nitrosobenzène, il a été possible de procéder à l'étude cinétique de cette réaction stœchiométrique; il est remarquable qu'elle peut être d'ordre zéro par rapport au ferrocyanure.

La décomposition des solutions de ferrocyanures est grandement accélérée en présence de sels mercuriques; les ferroaquopentacyanures sont les produits primaires de la réaction, comme dans le cas de l'hydrolyse sous l'action des acides ou sous l'action de la lumière. L'étude quantitative est facilitée si l'on a soin d'opérer en présence de nitrosobenzène, qui assure la transformation en complexe coloré beaucoup plus stable. La réaction a été étudiée par S. Asperger et utilisée par lui à la caractérisation et au dosage colorimétrique du mercure (2); j'ai reconnu qu'elle était susceptible de permettre la transformation du ferrocyanure en complexe pentacyané avec de bons rendements, pouvant atteindre et dépasser 90 %.

Tandis que S. Asperger n'a attribué au mercure qu'un rôle catalytique, j'ai établi qu'en réalité il fallait distinguer deux types de réactions des sels mercuriques sur les ferrocyanures, une *réaction stœchiométrique* et une *réaction catalytique*, susceptibles d'intervenir simultanément, mais que j'ai réussi à étudier séparément. La réaction stœchiométrique produit du cyanure mercurique qui peut être considéré comme le responsable de la réaction catalytique. Les deux réactions, stœchiométrique et catalytique, présentent des caractères très différents.

La réaction stœchiométrique peut être étudiée au mieux quand on opère dans des conditions telles que rien ne s'observe en l'absence de sels de mercure (pH suffisamment élevé, de l'ordre de 10). Elle implique la transformation de deux ions ferrocyanures par ion mercurique, conformément à l'équation globale de réaction :



$$2\,Fe(CN)_6^{----} + Hg^{++} + 2\,C_6H_5NO \rightarrow 2\,Fe(CN)_5C_6H_5)NO)^{---} + Hg(CN)_2.$$

L'étude cinétique révèle que cette réaction procède en deux étapes, ce qui conduit à admettre qu'un ion mercurique enlève un ion CN^- à un premier ion ferrocyanure en donnant l'ion $HgCN^+$, susceptible d'arracher à son tour un ion CN^- à un deuxième ion ferrocyanure avec production de $Hg(CN)_2$. Si l'excès de ferrocyanure est tel que sa concentration demeure pratiquement inchangée, on établit aisément une loi cinétique qui rend compte de façon satisfaisante de l'ensemble des résultats. J'ai plus spécialement expérimenté au pH 9,9; mais la première étape est si rapide qu'il ne peut être procédé à des déterminations précises qu'à des températures assez basses et il a été surtout opéré à 0°. J'ai trouvé alors respectivement, pour les constantes de vitesse des deux réactions successives, 0,055 et 0,015, la minute étant prise pour unité et la concentration du ferrocyanure pratiquement constante (5.10^{-3}M) incluse dans la constante de vitesse.

En fait, si la réaction globale a bien été trouvée d'ordre zéro par rapport au nitrosobenzène et d'ordre un par rapport au sel mercurique (pour des concentrations de chlorure mercurique comprises entre 10^{-5} et 6.10^{-5} M), le résultat a été plus inattendu quant à l'influence de la concentration du ferrocyanure; les vitesses d'apparition du complexe coloré ont en effet été trouvées approximativement les mêmes pour les concentrations du ferrocyanure comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} M; autrement dit, la réaction apparaît alors d'*ordre zéro par rapport au ferrocyanure*. Pour les concentrations inférieures à 10^{-3} M, les vitesses ne diminuent que lentement (de 20 % environ quand on passe de 10^{-3} à 10^{-4} M). Un tel résultat ne semble pas explicable par des considérations d'effet de sel. Une interprétation simple consiste à admettre la formation préalable d'un complexe activé, tel que $Fe\,(CN)_6Hg^{--}$, capable soit de se désactiver par rencontre avec un ion ferrocyanure, soit de subir après un certain délai une transformation chimique effective. On rend bien compte de l'ordre zéro dans le cas où la concentration du ferrocyanure est assez grande pour que la désactivation soit prédominante.

Cette réaction stœchiométrique a pu être étudiée à différents pH. Le résultat fondamental est que le pH est à peu près sans influence sur elle dans de vastes domaines. Cela prouve que les ions $Fe(CN)_6^{----}$ et $Fe(CN)_6H^{---}$ sont attaqués indifféremment par les sels mercuriques, tandis que, en l'absence de sels de mercure, les ions $Fe(CN)_6H^{---}$ apparaissaient seuls responsables de la décomposition hydrolytique ([3]). C'est ainsi que la réaction se déroule à peu

près indépendamment du pH à 0°, pendant les deux ou trois premières heures, pour les pH compris entre 5 et 9 (on trouve alors pour les constantes de vitesse des deux réactions successives des valeurs sensiblement égales, de l'ordre de 0,025). Pour les pH inférieurs à 5, la vitesse initiale est diminuée et il peut même apparaître une période d'induction de plus ou moins longue durée. Pour les pH compris entre 9,3 et 11, la vitesse initiale est nettement plus grande que pour les pH compris entre 5 et 9; il faut noter qu'une discontinuité se manifeste aux environs du pH 9,2 qui correspond au passage des milieux tampons borate-acide chlorhydrique aux tampons borate-soude. On observe un ralentissement final pour les pH de l'ordre de 11; il semble surtout attribuable à une décomposition du nitrosobenzène, libre ou combiné, qui va s'accentuant au fur et à mesure que l'alcalinité continue à croître.

A 15° les vitesses de réaction sont si notables que le degré d'avancement est déjà de 50 % au bout de trois à quatre minutes. Par ailleurs, l'influence du pH n'est pas entièrement comparable à 15° et à 0°. A 15° la vitesse initiale va croissant avec le pH dans le domaine compris entre 4 et 9, passe par un maximum entre 9 et 9,3, puis décroît de 9,3 à 11. Pour ces raisons, il a été malaisé de déterminer avec précision des coefficients de température; il apparaît toutefois que les énergies d'activation sont au moins égales à 25 000 cal/mole.

(1) Avec la collaboration technique de M[lle] Claude Drouard.

(2) S. Asperger, I. Murati et O. Cupahin, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1041 et *Acta Pharm. Jugoslav.*, 3, 1953, p. 20; S. Asperger et I. Murati, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 543; S. Asperger et D. Pavlovic, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1449.

(3) G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 44.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la recristallisation à basse température de l'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue.* Note (*) de MM. **Philippe Albert** et **Jacques Le Héricy**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'aluminium raffiné par la méthode de la zone fondue recristallise à une température très basse, environ — 45° pour un métal laminé dont le taux d'écrouissage est compris entre 96 et 98 %. Ce résultat pouvait être prévu par la mesure des conductibilités électriques à basse température des différents échantillons d'aluminium raffiné.

On sait que les « aluminiums » très purs préparés industriellement par la méthode de la double électrolyse (méthode de Gadeau) peuvent être affectés d'un titre conventionnel qui varie de 99,99 à 99,998 %, soit une teneur en impuretés voisine de 20 p. p. m. (parties par million, en poids). Ces « aluminiums » recristallisent à des températures comprises entre 20 et 80° C (1).

Par la méthode de la zone fondue, l'un de nous a préparé un métal dont la

teneur en impuretés est voisine de 10 p. p. m. et dont le titre conventionnel peut être considéré comme étant de 99,9992 ([2]). La conductibitité électrique à basse température (dans l'hydrogène liquide), indiquée par le rapport R_0/R_T de la résistance à la température de 295° K à la résistance à la température de 20° K, est égal à environ 2 000 dans le cas du métal de zone fondue, et il est seulement de 1 000 avec l'aluminium industriel de titre 99,998 ([3]). Le tableau suivant résume nos analyses chimiques sur l'aluminium de zone fondue.

Analyse d'un aluminium purifié par la méthode de la zone fondue.

Analyses par activation à la pile.		Analyses par colorimétrie.	
	Teneurs en p. p. m.		Teneurs en p. p. m.
Silicium	≤ 3	Fer	4 à 7
Sodium............	$\leq 0,2$	Azote	4 à 5
Cuivre	0,06	–	
Gallium	$\leq 0,01$	–	
Manganèse.........	0,04	–	
Carbone...........	1 à 2 (*)	–	

(*) Activation par les deutons ([4]).

Il était intéressant de déterminer avec soin la température de recristallisation de ce nouvel aluminium. Nous avons opéré de la façon suivante :

Pour éviter toute recristallisation prématurée, l'écrouissage était obtenu par laminage à basse température. Le métal était laminé en chambre froide à —15° et après chaque réduction d'épaisseur, l'échantillon était ramené à la température de l'azote liquide à —193°C. Les différentes éprouvettes étaient découpées dans l'azote liquide. Ensuite, nous avons effectué des recuits allant de —78° à 600°C. Les éprouvettes, après chaque traitement de recuit, étaient examinées aux rayons X (rayonnement non filtré du cuivre, 38 kV, 15 mA), la distance de l'échantillon au film étant de 3 cm et l'éprouvette étant refroidie dans l'azote liquide pendant l'examen. Les échantillons étaient examinés en rayonnement direct et en retour.

A — 78° pendant deux mois de recuit, on n'observe aucune évolution visible du diagramme. Mais à — 50°, la recristallisation se développe seulement après 3 h de recuit, et elle n'est pas totalement achevée après 3 jours. A — 45° en 3 jours et demi une éprouvette est complètement recristallisée au sens micrographique.

On remarquera que ce phénomène est très sensible au taux de réduction, qui a toujours été maintenu entre 96 et 98 %. Pour des écarts très faibles, on peut observer des différences notables : par exemple, nous avons constaté qu'une éprouvette maintenue à — 35° était complètement recristallisée seulement après une durée de traitement de 27 jours.

En conclusion, nous avons montré que la nouvelle purification de l'aluminium par zone fondue donnait un métal dont la température de recristallisation était notablement différente de celle du métal industriel le plus pur.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) J. CALVET, J.-J. TRILLAT et M. PAÏC, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 426; H. CHOSSAT, P. LACOMBE et G. CHAUDRON, *Rev. Métallurgie*, 46, 1949, p. 676; B. NAUTON, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1951.

(2) F. MONTARIOL, R. REICH, P. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815; P. ALBERT, F. MONTARIOL, R. REICH et G. CHAUDRON, *Proc. Radioisotope Conference* 1954, Butterworths, Vol. II, p. 75.

(3) M. CARON, P. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 686; G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1954, p. 419; P. ALBERT, *Thèse*, Paris. 1955; F. MONTARIOL, *Thèse*, Paris, 1955.

(4) P. ALBERT, A. NOUAILLE, G. CHAUDRON et P. SÜE, *Congrès international de l'Aluminium*. Paris, 1954, p. 191.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Potentiel rédox du complexe métal-substrat et catalyse non enzymatique*. Note (*) de Mme **ANDRÉE GOUDOT**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les réactions catalytiques provoquées par les ions métalliques en absence d'enzyme et réalisées *in vitro* en milieu homogène à un pH neutre sont moins certaines *in vitro* où beaucoup de substrats entrent en compétition, d'après la valeur de leur pK, pour la formation de complexes (1). Cependant de telles études présentent un intérêt en théorie. En effet l'ion métal a même dans les réactions avec enzyme un rôle primordial du point de vue énergétique, car c'est lui l'agent réducteur ou oxydant dans des réactions qui sont des oxydo-réductions. Des réactions catalytiques enzymatiques ont lieu sans ion métal actif, mais ce sont celles qui n'exigent qu'un faible potentiel rédox.

Pour que les réactions catalytiques produites *in vitro* par ion métal libre puissent se produire, je pense que les conditions suivantes sont nécessaires :

1° Que l'ion métal ait un potentiel d'oxydation très élevé qui le rend fortement oxydant comme par exemple Al^{+++} dans les réactions de décarboxylation, ou au contraire qu'il ait un potentiel d'oxydation très bas et soit fortement réducteur comme Co^{++} dans les hydrolyses.

2° Que le substrat forme avec l'ion métal des liaisons dont le coefficient de stabilité soit suffisamment élevé. Il arrive même que cette seconde condition soit prépondérante pour des ions métalliques dont le potentiel d'oxydation est voisin de zéro, comme je l'ai montré pour l'hydrolyse de la phénylalanineglycine par Cu^{++}.

3° Il faut pour que se forme un complexe de transfert de charge avec l'ion métal libre que le nombre d'électrons de transfert (ceux que peut donner ou accepter l'ion métal) soit égal à celui des substrats chélatés.

Ces conditions étant réalisées, la formation du complexe métal-substrat peut nous permettre de connaître l'abaissement d'énergie libre totale pour la molécule de complexe. De plus comme les substrats chélatés autour de l'ion

central sont de même nature, cette énergie se répartit également entre ces molécules et peut nous faire connaître si les valeurs trouvées correspondent bien pour chacune d'elles à l'énergie libre de la réaction catalytique provoquée. Savoir si la même réaction catalytique peut être réalisée par un autre ion libre à la condition que la formation du complexe corresponde à un abaissement d'énergie libre, qui réparti entre les molécules de substrats provoque le même ΔF.

Les exemples suivants vérifient les trois conditions données :

1 DÉCARBOXYLATION. — 1° *Ion* Al^{+++}. *In vitro* l'ion Al^{+++} peut décarboxyler la molécule d'acide oxaloacétique. Le complexe trivalent se forme avec 3 mol de substrat. Le coefficient de stabilité est donné pour chacune par : $\text{Log} K = 13{,}3$, d'où une énergie libre de liaison métal-substrat de -18 kc correspondant à un potentiel de $-0{,}7$ eV, donc inférieur au potentiel d'oxydation du métal : $Al/Al^{+++} + 3e^-$ qui est de $+1{,}67$ eV. L'ion métal a alors très fortement tendance à attirer les électrons de liaison du substrat pour donner un complexe neutre. L'abaissement de l'énergie libre de la molécule de complexe formée par l'ion métal et les 3 mol de substrat est de : $-54\,423 + 38\,410 = 16\,013$ kc, soit $-5{,}3$ kc/mol. Or l'énergie correspondant à la décarboxylation de la molécule d'acide oxalo-acétique est de $+5\,250$ cal. On comprend alors que la formation du complexe provoque la réaction catalytique.

2° *Ion* Ni^{++}. — *In vitro* l'ion Ni^{++} peut provoquer la décarboxylation de l'acide oxalo-succinique. L'ion Ni^{++} peut donner un complexe de coordination 4 avec 2 mol de substrat. Le potentiel d'oxydation de l'ion métal $Ni/Ni^{++} + 2e^-$ est de $+0{,}250$ eV. Le coefficient de stabilité de la molécule d'acide oxalo-succinique avec Ni^{++} est donné par $\text{Log} K = 5{,}4$ d'où une énergie libre de liaison de $-7\,366$ kc correspondant à un potentiel de $-0{,}3$ eV très inférieur au potentiel d'oxydation du métal d'où tendance pour les électrons de liaison à passer sur l'ion métal. L'abaissement de l'énergie libre de la molécule du complexe formée par l'ion métal et 2 mol de substrat est de $-14\,720 + 5\,750 = -8\,981$ kc, soit $-4\,490$ kc/mol de substrat. L'énergie libre de décarboxylation de l'acide oxalo-succinique étant de $+4\,460$ cal, la formation du complexe entre l'ion métal et 2 mol de substrat provoquera bien la décarboxylation de ces deux molécules.

2. HYDROLYSE DE LA LIAISON PEPTIDIQUE. — *Ion* Cu^{++}. — L'hydrolyse de la phénylalanineglycine a été réalisée *in vitro* à l'aide de l'ion Cu^{++} libre. $Cu/Cu^{++} + 2e^-$ correspond à un potentiel $E = -0{,}3448$ eV. On a par la stabilité de la liaison Cu^{++}-phénylalanineglycine : $\text{Log} K = 14{,}9$ correspondant à une énergie libre de liaison métal-substrat de $-20\,433$ kc. D'où une énergie potentielle de $-0{,}8$ eV donc inférieure à l'énergie d'oxydation de l'ion métal d'où tendance à la réduction de cet ion.

L'énergie libre de formation du complexe Cu^{++} avec 2 mol de phénylalanine-glycine est de — 40 867 — 7930 = — 48 797 kc. Soit — 24 kc/mol.

Cette valeur correspond à la rupture de la liaison peptidique qui a une énergie libre d'environ + 7 kc et aussi à la fixation de H sur l'un et OH sur l'autre des atomes de cette liaison.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1767.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude conductimétrique de la formation des complexes basiques de chrome.* Note (*) de Mlle **Berthe Charreton**, présentée par M. Louis Hackspill.

La formation des complexes basiques de chrome est suivie en mesurant la conductibilité d'une solution de perchlorate de chrome alcalinisée progressivement. Seul le sel 33 % basique est ainsi décelé. Par contre, l'attaque de l'hydroxyde de chrome par l'acide perchlorique, permet d'obtenir, suivant les conditions de préparation de l'hydroxyde et de concentration, les sels 66, 50 et 33 % basiques et le sel neutre violet.

Les complexes basiques de chrome ont été très étudiés mais les phénomènes de l'hydrolyse, de l'olation et de la migration des radicaux acides (1) rendent difficile l'interprètation des résultats.

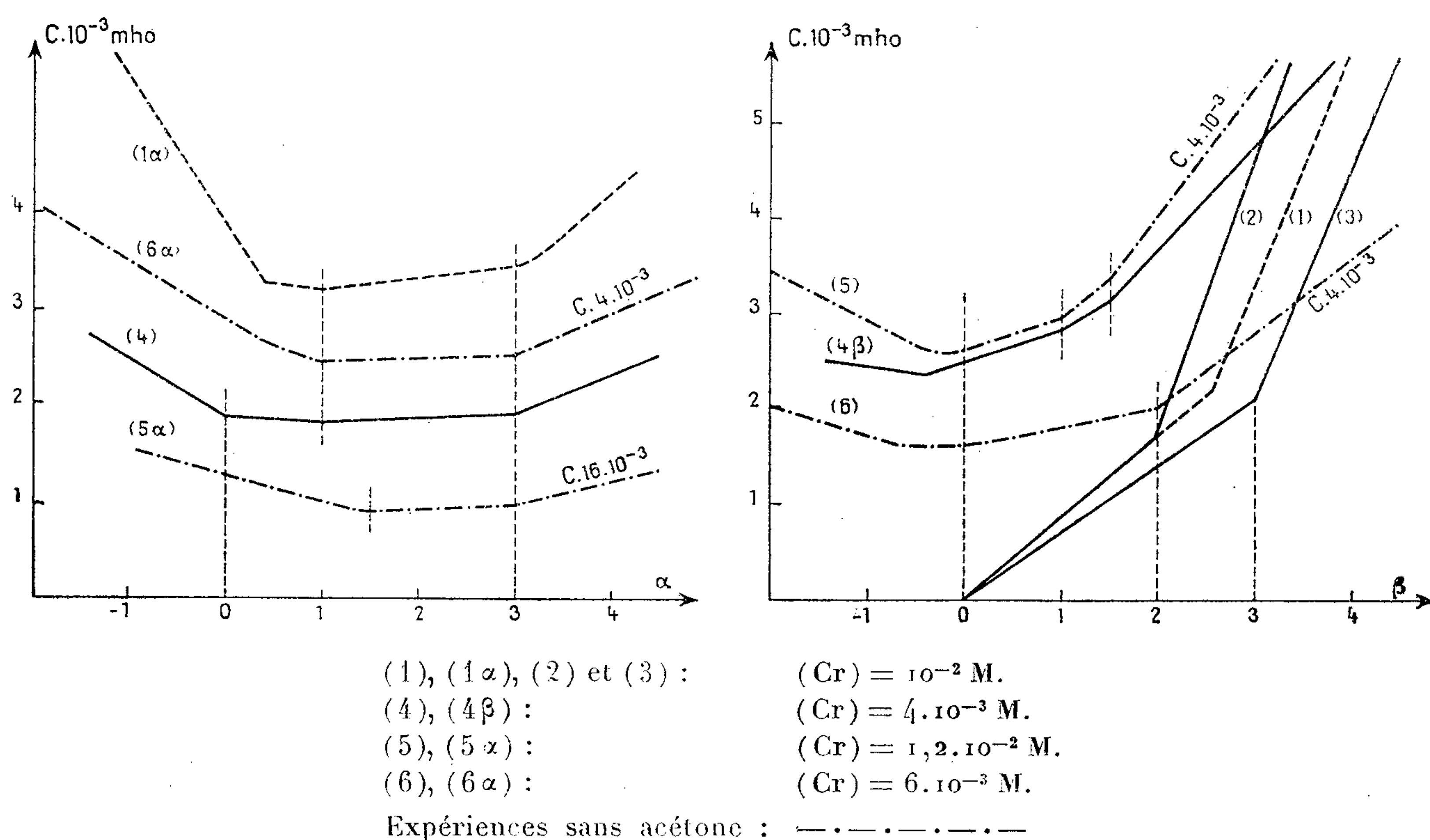
Nous avons suivi par conductimétrie la formation de ces complexes soit lorsqu'on attaque de l'hydroxyde de chrome par de l'acide perchlorique soit lorsqu'on neutralise une solution de perchlorate de chrome par de la soude. L'emploi de l'anion perchlorique a pour but de supprimer le phénomène de migration du radical acide.

Les courbes ci-dessous ont été tracées en portant en ordonnée la conductibilité mesurée de la solution et en abscisse les valeurs α ou β représentant respectivement le nombre d'équivalents par rapport au chrome de base ou d'acide. Pour $\alpha = 3$, la quantité de base ajoutée est théoriquement suffisante pour que la précipitation du chrome à l'état d'hydroxyde puisse être complète, de même pour $\beta = 3$, la totalité du chrome a pu passer de l'état d'hydroxyde insoluble à celui de sel neutre soluble. Le sel neutre correspond donc à $\alpha = 0$ ou $\beta = 3$ et l'hydroxyde à $\alpha = 3$ ou $\beta = 0$.

On appelle généralement sels 33,3, 50 et 66,6 % basiques les sels qui correspondent respectivement à $\alpha = 1$, 1,5 et 2 ou $\beta = 2$, 1,5 et 1. Ces trois sels dans le cas de l'anion perchlorique auraient pour formules $(ClO_4)_3Cr$, $1/2\,Cr(OH)_3$, $(ClO_4)_3Cr$, $Cr(OH)_3$ et $(ClO_4)_3Cr$, $2\,Cr(OH)_3$.

L'hydroxyde de chrome se comporte différemment suivant le mode de préparation qui a été utilisé. Les courbes (1) et (3) proviennent d'un hydroxyde obtenu en versant à froid une solution violette de sulfate de chrome, ancienne

dans le premier cas et fraîche dans le second, dans de l'ammoniaque en léger excès. La courbe (2) correspond à un hydroxyde précipité d'une solution violette de sulfate de chrome par la quantité stœchiométrique de baryte; le résultat est alors le même que la solution soit fraîche ou ancienne, d'autre part le sulfate de baryum, ne gênant pas, n'a pas été séparé de l'hydroxyde de chrome.



(1), (1α), (2) et (3) : $(Cr) = 10^{-2}$ M.
(4), (4β) : $(Cr) = 4.10^{-3}$ M.
(5), (5α) : $(Cr) = 1,2.10^{-2}$ M.
(6), (6α) : $(Cr) = 6.10^{-3}$ M.
Expériences sans acétone : —·—·—·—·—

Pour cette dernière expérience, l'abscisse β égale à 2 montre l'existence du sel vert 33,3 % basique, les additions suivantes d'acide n'ayant pas d'action sur ce sel. Par contre pour (3) à partir de $\beta = 2$, la couleur de la solution vire du vert au violet et l'abscisse du point anguleux, $\beta = 3$, correspond à la formation du sel neutre $(ClO_4)_3Cr$. Le point d'abscisse intermédiaire entre 2 et 3 de la courbe (1) indiquerait donc la formation en premier lieu du sel vert, une partie seulement de ce sel se transformerait en sel violet en présence d'un excès d'acide. Il y aurait olation partielle du sel 33,3 % basique pour (1), olation totale pour (2) et pas d'olation pour (3).

Les courbes (1α) et (4) correspondant à l'addition de soude soit dans la solution finale de l'expérience (1) soit dans une solution acide de perchlorate de chrome violet préparé suivant le mode (3) confirment cette interprétation. En effet, elles ont chacune trois points anguleux, les deux derniers seulement ayant les mêmes abscisses. Les premiers points sont dus à la neutralisation de l'excès d'acide perchlorique, l'abscisse α supérieure à o pour (1α) confirme le fait que la totalité du chrome n'était pas à l'état de sel neutre $(ClO_4)_3Cr$ à l'inverse de la courbe (4) ou $\alpha = 0$. Les deuxièmes points d'abscisse $\alpha = 1$

montrent la formation du sel 33,3 % basique, les derniers d'abscisse $\alpha = 3$ indiquent la fin de la précipitation de l'hydroxyde de chrome.

Toutes ces expériences ont été faites en milieu eau-acétone 50 %, les concentrations en chrome étant 4.10^{-3} et 10^{-2}M. L'acétone a été utilisé dans le but d'augmenter : 1° l'insolubilité des divers sels basiques pouvant exister, les cassures des courbes de conductibilité étant généralement plus nettes dans le cas de sels très peu solubles; 2° la vitesse d'établissement de l'équilibre.

Cependant aucun point intermédiaire entre le sel 33,3 % soluble et l'hydroxyde insoluble n'est décelé sur ces premières courbes. Il n'en est pas de même sur la courbe (4β) — addition de ClO_4H dans la solution finale (4) — où l'on constate la présence de trois points anguleux, le premier un peu avant la neutralisation de l'excès de soude, le deuxième et le troisième d'abscisses $\beta = 1$ et $\beta = 1,5$ correspondent respectivement aux sels 66,6 et 50 % basiques. On obtient les mêmes résultats pour une expérience sans acétone avec une concentration en chrome trois fois plus forte (5). Les courbes d'addition en retour de base ne peuvent théoriquement confirmer que l'existence du sel 50 %, c'est ce qui ce passe si l'on fait les mesures immédiatement après la fin de la première expérience (5α). Si au contraire on attend environ 24 h on constate que le sel 50 % assez peu soluble se transforme lentement en sel 33,3 % soluble. Les courbes sont alors semblables à celles (6) et (6α) que l'on obtient immédiatement pour une concentration en chrome plus faible $(Cr) = 6.10^{-3}$ M.

En conclusion cette étude conductimétrique permet de constater que l'addition d'une base dans une solution de perchlorate de chrome violet (10^{-2} à 10^{-3} M.) entraîne d'abord la formation d'un sel soluble vert 33,3 % basique puis la précipitation totale de l'hydroxyde de chrome pour les quantités stœchiométriques de base. L'attaque de l'hydroxyde ainsi obtenu, par l'acide perchlorique, ne redonne pas le perchlorate neutre violet, on obtient soit le sel 33,3 % si la solution est peu concentrée, soit successivement les perchlorates 66,6 et 50 % basiques peu solubles, si la solution est plus concentrée ou si l'on opère en milieu eau-acétone. Cependant ces sels ont tendance à se dissoudre dans un excès d'acide au profit du sel 33,3 % basique.

Par contre l'hydroxyde préparé à partir d'une solution fraîche d'un sel violet sans passer par l'intermédiaire d'un sel basique redonne le perchlorate neutre lorsqu'on le fait réagir avec la quantité stœchiométrique d'acide.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) Eva Mitchell, *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, 35, 1951, p. 397.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions entre solides dans le système carbone-fer-tungstène. Préparation à l'état pur d'un carbure double :* FeWC. Note de MM. **André Chrétien**, **William Freundlich** et **François-André Josien**, présentée par M. Louis Hackspill.

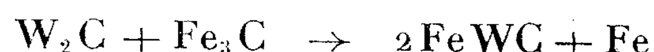
Nous avons préparé à l'état pur un carbure de fer et de tungstène : FeWC, par réaction entre l'hémicarbure de tugstène W_2C et la cémentite Fe_3C. Cette réaction est complexe; elle résulte d'un ensemble de cinq réactions bien distinguées. Ce carbure double est formé par d'eux d'entre elles : action du fer sur l'un ou l'autre des carbures de tungstène.

L'existence d'un carbure double de fer et de tungstène est admise depuis une trentaine d'années, dans certains aciers spéciaux. Mais la composition d'un tel corps est restée très incertaine; on l'a formulée Fe_3W_3C ou Fe_4W_2C, et Fe_6W_6C (1), (2), (3). De plus, aucune préparation de ce corps n'a jamais été indiquée. La composition semble dépendre du traitement thermique de l'acier. Plus récemment, un carbure, formulé Fe_2W_2C, a été identifié, parmi trois autres phases, dont très probablement deux autres carbures, après réaction d'un mélange de fer, tungstène et monocarbure de tungstène WC (4). Pas plus que le précédent, celui-ci n'a été obtenu pur. Le mécanisme de la formation de l'un et de l'autre reste entièrement ignoré.

Ces carbures cristallisent dans le même type du système cubique à faces centrées.

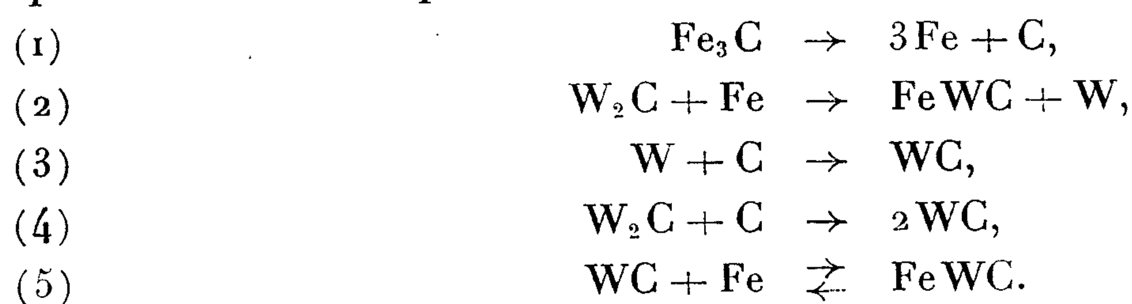
Nous avons réussi, après de longues recherches, à préparer un carbure double de fer et de tungstène, du même type cristallographique, mais de titre en carbone beaucoup plus élevé que celui des produits signalés antérieurement. La formule de ce composé nouveau est FeWC, soit 4,8 g C %, au lieu de 2,4 % pour le carbure le plus carburé signalé ci-dessus. L'action de l'hémicarbure de tungstène W_2C sur la cémentite Fe_3C nous a fourni une préparation quantitative de ce carbure double, qui est obtenu très pur. Le produit de la réaction contient ce carbure double quel que soit le rapport moléculaire W_2C/Fe_3C mis en jeu, si le mélange est porté à 1000° au moins; mais le carbure double est mélangé plus ou moins aux deux carbures de tungstène et au fer. Une étude des réactions possibles dans le système *carbone-fer-tungstène* par analyse radiocristallographique et analyse chimique nous a permis de déterminer le mécanisme de formation du carbure double et de fixer les conditions expérimentales qui conduisent à un corps pur. Voici les résultats :

1° Les deux agents utilisés réagissent en proportions équimoléculaires suivant la réaction globale



$$W_2C + Fe_3C \rightarrow 2FeWC + Fe$$

qui résulte des cinq réactions



(1) $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$,

(2) $W_2C + Fe \rightarrow FeWC + W$,

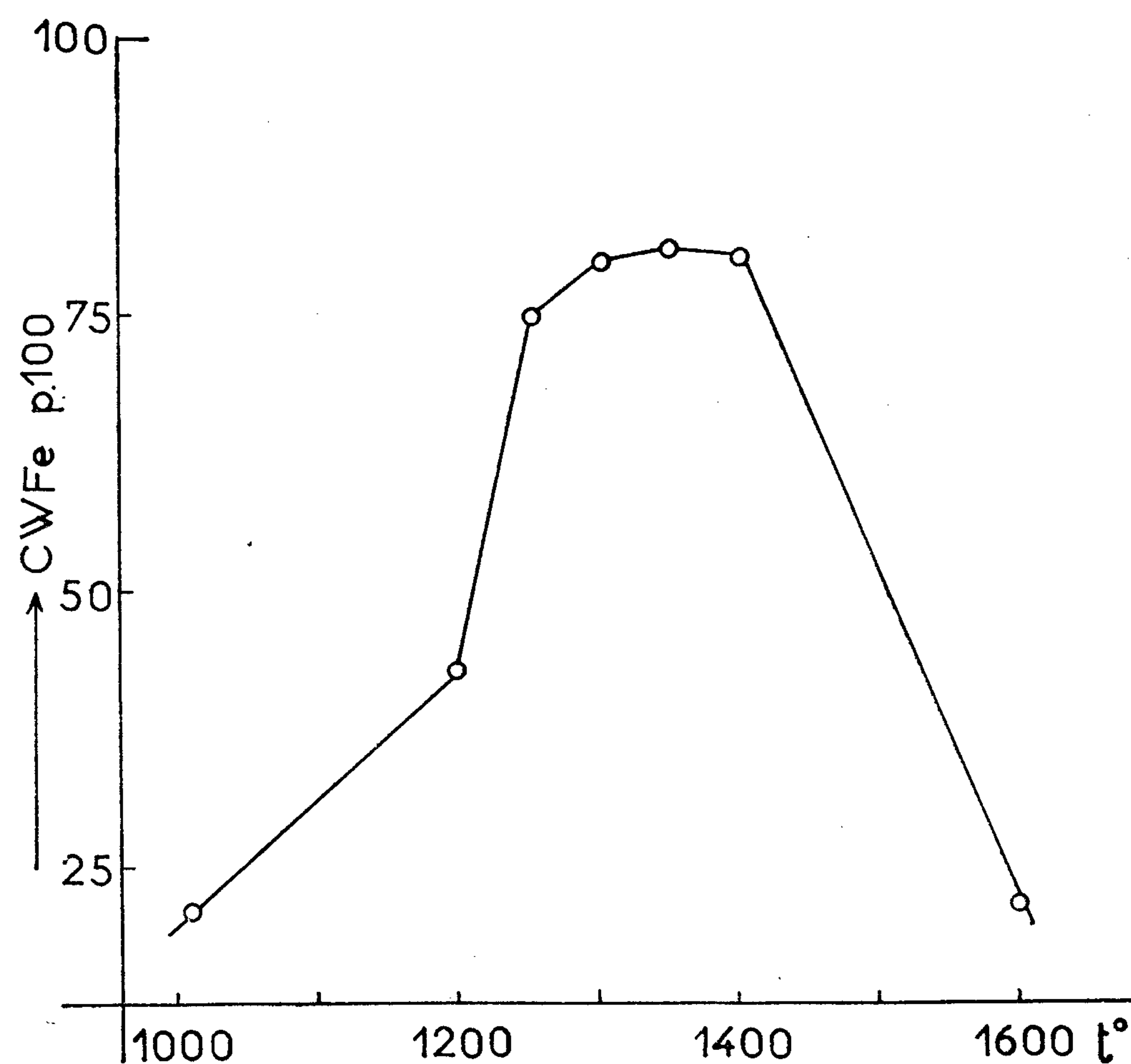
(3) $W + C \rightarrow WC$,

(4) $W_2C + C \rightarrow 2WC$,

(5) $WC + Fe \rightleftarrows FeWC$.

2° Les réactions intermédiaires présentent des conditions de possibilité très différentes, de même que leurs types. Mais toutes se passent dans l'état solide.

La cémentite se dissocie en ses éléments dès 600°, au moins, alors que la formation du carbure double n'est guère appréciable qu'à partir de 1000° par la réaction (2), et 1200° seulement par la réaction (5) qui reste encore très lente à cette température. Les réactions (3) et (4) qui forment le monocarbure de tungstène, sont, au contraire, rapides, dès 1000°. La réaction (5) commande donc la formation du carbure double; mais elle devient réversible à partir de 1400°.



3° Le carbure double FeWC est obtenu avec un rendement maximum entre 1300° et 1400°. Ce rendement dépend de quatre facteurs : composition du mélange initial, pression à laquelle il est soumis préalablement, température et durée de chauffe. Seul le mélange équimoléculaire de W_2C et Fe_3C permet d'atteindre le rendement maximum. Pour ce mélange, comprimé sous 1 t/cm²,

le rendement en carbure double obtenu après 2 h de chauffe s'élève à 82 %. Il s'abaisse rapidement au-dessus de 1400° par suite de la pyrolyse du carbure double qui libère son fer (*figure*). Le rendement maximum peutêtre augmenté en prolongeant la durée de chauffe à la température optimum, sans toutefois dépasser 92 %, atteint avec 16 h de chauffe; cela dénote encore l'intervention de la pyrolyse du carbure double, réaction beaucoup plus lente que sa formation mais très appréciable au-delà de 16 h de chauffe.

On obtient le carbure double pratiquement pur, après dissolution du fer libre formé simultanément, par lavage à l'acide chlorhydrique 1/10 à 20°, en utilisant le mélange équimoléculaire $W_2C + Fe_3C$ après compression sous 10 t/cm².

Le rendement en carbure double FeWC par la réaction du fer sur le monocarbure de tungstène WC, réalisée directement, n'a jamais dépassé 50 %.

L'analyse chimique des mélanges obtenus utilise l'attaque par l'eau régale fluorhydrique qui ne laisse qu'un seul des constituants insoluble : le monocarbure de tungstène WC.

Le tableau suivant rassemble les résultats : pour $W_2C/Fe_3C = 1$:

Conditions opératoires.			Phases.			
Compression préalable.	Chauffe. Durée.	Température.	W_2C.	Fe.	WC.	FeWC.
1 t/cm²	2 h	1 000°	m	m	F	F
		1 200°	tf	f	m	TF
		1 250°	–	f	m	TF
		1 300°	–	f	f	TTF
		1 350°	–	f	f	TTF
		1 400°	–	f	f	TTF
		1 600°	–	m	F	F
10 t/cm²	16 h	1 350°	–	f	–	TTF

TTF, très très fort; TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible.

(¹) A. WESTGREN, *Jernkontorets Annaler*, 117, 1933, p. 1.

(²) V. ADELSKOLD, A. SUNDELIN et A. WESTGREN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 212, 1933, p. 401.

(³) I. ARKHAROV, S. KVATER et T. KISELEV, *Bull. Acad. Sc.* U. R. S. S., *Sci. et Techn.*, 1947, p. 749, 56.

(⁴) S. UMANSKII et T. CHEBOTAREV, *Izvest. Akad. Nauk.* S. S. S. R., Ser. Fiz., 15, 1951, p. 24, 38.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une réaction colorée des flavanonols.* Note (*) de M. **HENRI PACHECO** et Mlle **MICHÈLE CHADENSON**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les flavanonols, traités par l'anhydride acétique bouillant, en présence d'acétate de sodium, puis hydrolysés par l'acide chlorhydrique, se transforment en pigments rouges qui permettent d'identifier les corps de départ par chromatographie de partage sur papier.

Les flavanonols donnent des dérivés acétylés blancs, quand l'acéty-

lation s'effectue à 100°, en présence de pyridine. Mais, d'après nos constatations, l'acétylation au sein de l'anhydride acétique bouillant, en présence d'acétate de sodium anhydre, conduit à des composés vivement colorés en rouge. Ceux-ci, traités par l'acide chlorhydrique dilué en vue de leur désacétylation, se transforment en pigments rouges, ayant les caractéristiques des chlorures de flavylium : insolubilité dans l'éther, très grande solubilité dans le butanol et l'alcool isoamylique, présence de chlore dans la molécule, changement de couleur quand ils sont dissous dans un milieu alcalin.

Conditions de la réaction. — 10 mg de flavanonol et 100 mg d'acétate de sodium fondu sont chauffés pendant 2 h dans 10 cm^3 d'anhydride acétique bouillant. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est dissous dans le minimum d'acide acétique à 50 %, additionné de 20 % d'acide chlorhydrique concentré. Après 1 h d'ébullition, le liquide est évaporé et le pigment est extrait à l'alcool isoamylique. L'acétate de sodium s'avère indispensable à l'apparition de la couleur.

Sensibilité. — Avec 1 mg de flavanonol, la réaction colorée est nettement visible.

Spécificité. — Cette réaction paraît spécifique des flavanonols. Les autres représentants de ce groupe d'hétérocycles oxygénés : flavones, flavanones, flavonols, soumis au même traitement ne se comportent pas de cette façon. Avec les composés apparentés aux flavones : chalcones, benzyl-2 coumaranones, hydroxy-2-benzyl-2-coumaranones, la réaction est également négative. La seule catéchine que nous ayons eu à notre disposition, l'afzéléchine [1], ne donne pas de coloration. Nous ignorons si les leucodérivés ne forment pas de pigments rouges quand ils sont acétylés, dans les mêmes conditions que les flavanonols. Toutefois, ces derniers, traités par une solution bouillante d'acide chlorhydrique à 5 %, ne se transforment pas en anthocyanes, comme le font facilement les leucodérivés.

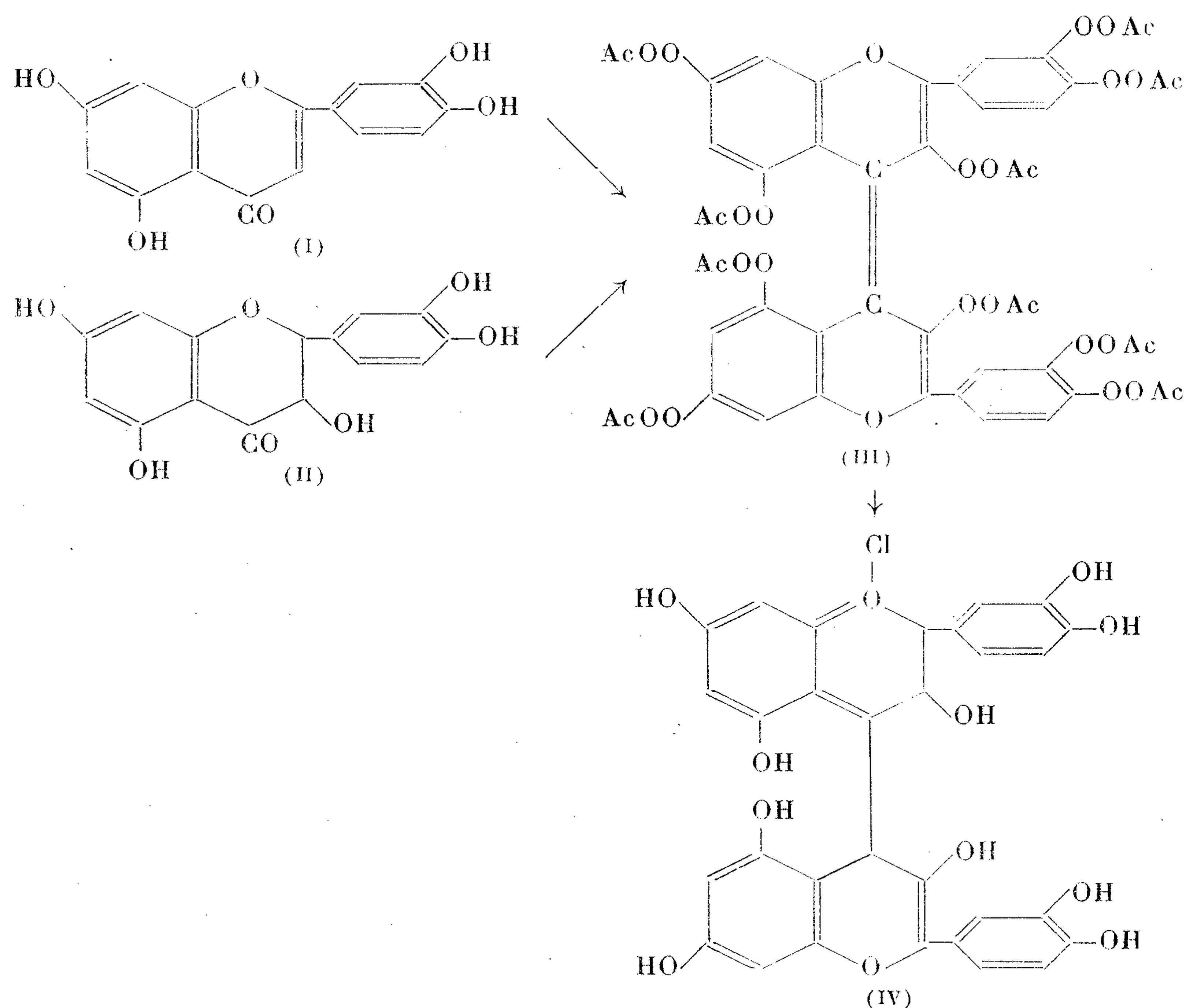
Caractères des colorants rouges obtenus. — Ces colorants présentent un spectre dans le visible caractérisé par une bande qui se situe entre 510 et 545 mμ. Soumis à la chromatographie de partage sur papier avec le solvant : acide acétique-eau-acide chlorhydrique (30 : 10 : 3), chacun des corps étudiés donne une seule tache. Le R_f est d'autant plus élevé que la molécule est moins hydroxylée.

Ces colorants semblent différents des anthocyanes. Leur spectre et leur comportement chromatographique sont identiques à ceux des pigments rouges qu'on obtient à partir des flavonols sous l'action de l'anhydride acétique et du zinc et qui seraient des composés doublés [2]. Le schéma suivant, concernant le cas particulier de la quercétine (I) et de la taxi-

foline (II) pourrait expliquer la formation du même pigment à partir d'un flavonol et du flavanonol correspondant.

	Chlorures de flavylium.				
	Spectres visibles solution alcool.		Couleurs.		R_f solvant de Bate-Smith ([3]).
Flavanonols.	$\acute{E}^{5\,\%}_{1\,cm}$.	Max. (mμ).	Alcool éthylique.	— NaOH N/10.	
Pinobanksine	(*)	510	Rouge orangé	Rouge-violet	0,82
Aromadendrine	(*)	535	Rouge-violet	Bleu	0,71
Fustine	0,750	525	Rouge vineux	Bleu turquoise, vire rapidement au violet	0,67
Taxifoline	1,53	545	Rouge cerise	Bleu roi, vire au violet après quelques minutes	0,5
Dihydrorobinétine ([4])	0,630	525	Rouge-violet	Vert olive, vire très rapidement au brun-vert	0,5

(*) La faible quantité de substance dont nous disposions a permis d'effectuer seulement des spectres qualitatifs.



Disposant de quantités très limitées de flavanonols, il nous a été impossible d'obtenir des pigments absolument purs. Dans le cas de la fustine, le pourcentage de chlore correspond sensiblement à celui d'un dérivé doublé : $C_{30}H_{20}O_{10}Cl$, Cl calculé % 6,16; trouvé % 5,65.

L'analyse du dérivé acétylé de la taxifoline est voisine de celle du composé III : $C_{50}H_{40}O_{22}$, calculé %, C 60,48; H 4,06; trouvé %, C 59,96; H 4,38.

Applications. — Des travaux en cours montrent que cette réaction peut servir à identifier et doser les flavanonols dans un extrait végétal complexe et, par suite, à étudier leur biogénèse et leur transformation éventuelle en leucodérivés, puis en anthocyanes. Jusqu'à présent, aucune réaction colorée ne permettait une telle étude.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) MM. King, Gripenberg, Lindstedt et MM. Zwingelstein et Jouanneteau nous ont procuré respectivement des échantillons d'afzéléchine, d'aromadendrine, de pinobanksine et de taxifoline.

(2) T. Malkin et M. Nierenstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 2864.

(3) *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 122-125.

(4) M[lle] M. Chadenson, M[me] Molho-Lacroix, D. Molho et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1362.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les pyridylcétimines*. Note (*) de MM. **Georges Mignonac** et **Pierre Bourbon**, présentée par M. Marce Delépine.

Les cétimines pyridiques ne sont pas connues; il nous a paru intéressant de les préparer en vue d'examiner l'influence du noyau pyridique sur le groupement fonctionnel et de les comparer aux dérivés phényliques correspondants isolés par Moureu et Mignonac à partir du benzonitrile (1).

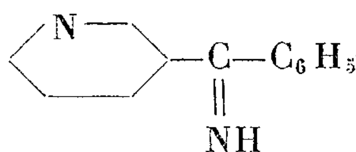
Le benzonitrile réagissant sur le bromure de phénylmagnésium conduit à un complexe azotobromomagnésien blanc jaunâtre, peu soluble dans l'éther, dont la décomposition ultérieure permet d'obtenir aisément la diphénylcétimine. La même réaction effectuée avec le pyridyl-3 nitrile présente une très nette différence : dès l'addition de ce nitrile au magnésien on observe la formation d'un précipité blanc, mais celui-ci évolue vers le jaune et devient même orangé si l'on prolonge le chauffage. Cette variation progressive de la coloration nous a conduit à penser que le magnésien est d'abord capté par l'azote du noyau pyridique. La combinaison qui en résulte peut être considérée comme un magnésien affaibli dont l'action sur la fonction nitrile est lente et incomplète. Nous avons en effet remarqué qu'en utilisant des quantités équimoléculaires de réactifs le rendement en pyridyl-3 phénylcétimine est faible (25 %) tandis qu'une partie du nitrile subsiste inaltérée. L'on conçoit qu'un excès de

magnésien soit nécessaire pour faire réagir la totalité du nitrile et que les auteurs (²), (³) qui ont appliqué la méthode de Blaise à la synthèse des cétones pyridiques, aient jugé utile de mettre en œuvre 2 à 3 mol de magnésien par molécule de nitrile.

Si l'on effectue la synthèse de la pyridyl-3 phénylcétimine en présence d'un excès de magnésien, la totalité du nitrile réagit, mais le complexe conduit à la cétimine avec difficulté quoique par hydrolyse acide il permette d'obtenir normalement la cétone.

A la suite de ces observations, nous avons été amenés à inverser l'ordre des réactifs, c'est-à-dire à ajouter progressivement le magnésien dans la solution éthérée bouillante de nitrile. Dans ce cas le complexe azotobromomagnésien apparaît, dès le début, sous la forme d'un précipité jaune d'or, homogène, se séparant brusquement de la solution éthérée comme le complexe du benzonitrile. Décomposé, il conduit à la cétimine avec de bons rendements. Il n'est plus nécessaire de faire intervenir un grand excès de magnésien : une molécule et demi suffisent. Cette méthode généralisée à la condensation du pyridyl-3 nitrile avec divers magnésiens nous a permis d'isoler aisément les cétimines; nous avons en outre constaté que par hydrolyse acide du complexe les cétones pouvaient être obtenues avec un meilleur rendement (72 à 75 %).

Pyridyl-3 phénylcétimine :



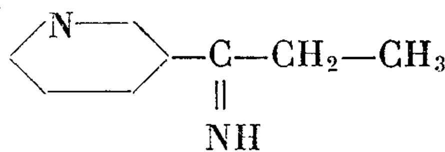
La pyridyl-3 phénylcétimine a été préparée en décomposant le complexe azotobromomagnésien par l'une des deux voies suivantes :

1° par action directe de l'eau à basse tempépature en présence de glace et de $ClNH_4$, en limitant l'hydrolyse de l'imine par addition d'ammoniaque, la base étant épuisée à l'éther;

2° par action d'une solution d'acide oxalique dans l'éther anhydre. La base précipite à l'état d'oxalate; celui-ci, mis en suspension dans l'éther, est décomposé à basse température (0 à — 20°), par un courant d'ammoniac.

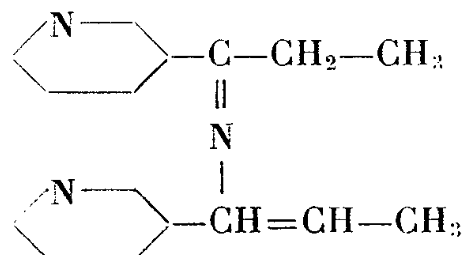
La base, isolée des solutions éthérées, est distillée sous vide. Elle se présente sous la forme d'une huile jaune d'or, visqueuse, à odeur vireuse. $É_{1,5}$ 130°; $n_D^{18,5}$ 1,6134, [diphénylcétimine $É_{3,5}$ 127°; n_D^{19} 1,6191 (⁴)].

Pyridyl-3 éthylcétimine :



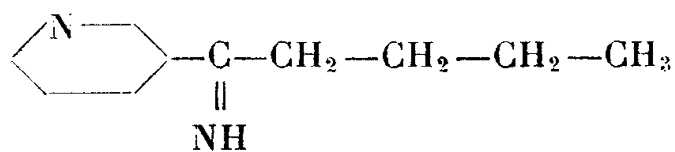
L'action du bromure d'éthylmagnésien sur le pyridyl-3 nitrile est plus

énergique, le complexe se forme immédiatement et tend davantage vers le rouge. Pour le décomposer nous avons utilisé la méthode à l'acide oxalique, en milieu anhydre, car la base s'hydrolyse facilement. La solution éthérée abandonne une huile qui, à la distillation, est séparée en deux produits : la pyridyl-3 éthylcétimine $É_{3,5}$ 89°, n_D^{19} 1,5343 et l'éthyléthylidène di-pyridylcétisocétimine $É_2$ 156° :



[Phényléthylcétimine $É_{13,5}$ 101°,5; $n_D^{22°}$ 1,5476. Cétisocétimine de la phényléthylcétimine $É_{2,5}$ 158-158°,5 (5)].

Pyridyl-3 butylcétimine :



En traitant le pyridyl-3 nitrile par le chlorure de butylmagnésium, comme précédemment, le complexe jaune orangé précipite dès l'addition du magnésien, tandis que l'éther surnageant se colore en rouge. On libère l'imine en utilisant la méthode à l'acide oxalique. Le résidu obtenu après élimination de l'éther conduit, uniquement, à une huile rouge orangé : la pyridyl-3 butylcétimine $É_9$ 140°.

La phénylbutylcétimine correspondante est une huile jaune pâle $É_{10}$ 144-145° (6).

Les points d'ébullition et les indices de réfraction des pyridylcétimines diffèrent peu de ceux des dérivés phényliques correspondants, mais la présence de l'atome d'azote pyridique a une influence sensible sur la réactivité de la fonction imine. C'est ainsi que la vitesse de réaction de la pyridylphénylcétimine sur l'aniline, déterminée par des mesures de tension de l'ammoniac dégagé, est plus faible que celle indiquée pour la diphénylcétimine dans les mêmes conditions (7). La formation de cétisocétimine, dont le mécanisme est analogue, est plus lente dans le cas de la pyridyl-3 éthylcétimine que dans celui de la phényléthylcétimine, d'autre part la pyridyl-3 butylcétimine peut être distillée sans condensation tandis que la phénylbutylcétimine conduit en partie à une cétisocétimine bouillant à 156° sous 1 mm (6).

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) C. Moureu et G. Mignonac, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1080.

(2) F. B. La Forge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, n° 9, 1928, p. 2477.

(3) A. P. DE JONGE, H. J. DEN HERTOG et J. P. WIBAUT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70**, 1951, p. 989.

(4) C. MOUREU et G. MIGNONAC, *Comptes rendus*, **156**, 1913, p. 1080.

(5) C. MOUREU et G. MIGNONAC, *Comptes rendus*, **158**, 1914, p. 1395.

(6) Communiqué par MM. G. MIGNONAC et G. BERTOLOTTO.

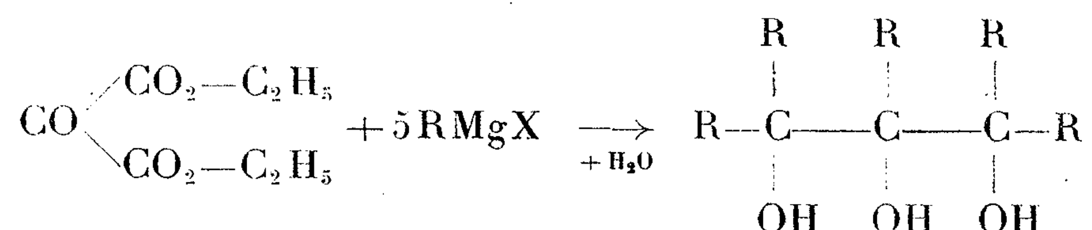
(7) G. MIGNONAC et H. DU COUEDIC DE KERERAN, *Bull. Soc. Chem.* (4), **35**, 1924, p. 671.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organométalliques sur l'oxomalonate d'éthyle* : $CO\langle{}^{CO_2-C_2H_5}_{CO_2-C_2H_5}$. Note de M. **PIERRE FRÉON** et Mme **ERICA HENRY-BASCH**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des dérivés organomagnésiens ou lithiens, en excès, ne conduit aux glycérols pentasubstitués, que dans le cas des dérivés méthylés.

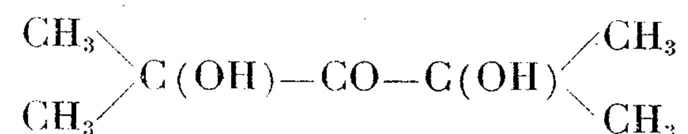
L'action des dérivés organomagnésiens, en quantité déficitaire, ne permet d'isoler les tartronates substitués que dans le cas de dérivés encombrés.

L'action des dérivés organomagnésiens ou lithiens, si elle se produisait normalement sur les trois groupements fonctionnels de la molécule, devrait permettre d'obtenir les glycérols pentasubstitués :



Cette réaction a été peu étudiée jusqu'ici, et les quelques travaux effectués sont assez contradictoires :

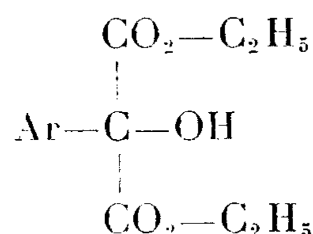
1° Tout d'abord, J. Lemaire, en 1909, faisant agir le bromure de méthylmagnésium sur l'oxomalonate d'éthyle (1), n'a pu obtenir que de très petites quantités d'un produit fondant à 117-118°, qu'il a pensé être la cétone-glycol :



Ceci laisse supposer, de façon assez inattendue, que le groupement carbonyle médian réagit moins facilement que les deux groupements esters.

2° En 1948, Lapkin et Golovkova ont montré (2) qu'il est possible, au contraire, de faire réagir divers dérivés organomagnésiens sur le groupement carbonyle, sans toucher aux groupements esters. En opérant avec des magnésiens aromatiques assez encombrés : bromure de naphtylmagnésium, etc.

ces auteurs ont obtenu les aryltartronates :



avec des rendements de 25 à 40 %.

3° Enfin, en 1951, J. M. Wilson, en faisant agir le phényllithium, en excès, sur l'oxomalonate d'éthyle, a obtenu un produit fondant à 164°, qu'il a supposé être le pentaphénylglycérol ([3]).

Devant ces contradictions, et ayant déjà constaté ([4]) que le produit obtenu par J. Lemaire dans l'action du bromure de méthylmagnésium sur l'oxomalonate d'éthyle et fondant à 117°, n'était pas la cétone-glycol, supposée par celui-ci, mais le pentaméthylglycérol, nous avons repris l'étude systématique de l'action des dérivés organomagnésiens et lithiens sur l'oxomalonate d'éthyle.

1. Action des dérivés organométalliques en excès. — *a. Série aliphatique.* — Seuls les dérivés magnésiens ou lithiens méthylés permettent d'obtenir la réaction complète, conduisant au pentaméthylglycérol. Le meilleur rendement (20 %) est obtenu avec l'iodure de méthylmagnésium, en milieu benzénique. Les autres dérivés organométalliques de la série aliphatique ne nous ont permis d'isoler aucun produit bien défini. On obtient des produits liquides, renfermant vraisemblablement les divers produits possibles résultant d'une action incomplète.

b. Série aromatique. — Nous avons d'abord repris le travail de J. M. Wilson : action du phényllithium sur l'oxomalonate d'éthyle, et nous avons constaté que l'action de ce dérivé, ainsi que celle du bromure de phénylmagnésium donnait bien un produit fondant à 164°.

Toutefois, ce produit n'est pas le pentaphénylglycérol, mais simplement du triphénylcarbinol, fondant au même point.

J. M. Wilson établissait sa conclusion sur une analyse Carbone et Hydrogène, et sur une réaction colorée, valable, en fait, pour tous les alcools tertiaires.

Le produit, que nous avons isolé dans cette réaction, a été identifié de la façon suivante :

Point de fusion : 164° identique à celui du triphénylcarbinol et n'accusant aucun abaissement par mélange avec du triphénylcarbinol de synthèse (C_6H_5—Mg—Br + C_6H_5—CO—C_6H_5).

Analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C_{33}H_{28}O_3$.	Calculé pour $C_{19}H_{16}O$.
C %	87,18	83,89	87,69
H %	6,37	5,09	6,15

Dérivé chloré : fondant à 106°, identifié avec le triphénylchlorométhane.

Analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C_{19}H_{15}Cl$.
C %....................	81,97	81,87
H %....................	5,50	5,35

La présence du triphénylcarbinol indique qu'il y a eu coupure de la molécule, comme il arrive dans la réaction des dérivés organomagnésiens sur les β-dicétones α-disubstituées (5) et sur les malonates également substitués (6).

Un phénomène analogue se produit vraisemblablement avec les autres dérivés organométalliques aromatiques, mais l'isolement de produits bien définis est très difficile.

2. *Action des dérivés organométalliques en quantité déficitaire.* — Nous avons ensuite essayé de généraliser la préparation des tartronates substitués, par l'action des dérivés organométalliques, agissant à raison d'une molécule pour une molécule d'oxomalonate d'éthyle, espérant ainsi limiter l'action au seul groupement CO.

Malheureusement, avec divers dérivés organomagnésiens ou lithiens de série grasse, et même avec le bromure de phénylmagnésium, il n'a pas été possible d'isoler ces composés.

Conclusions. — En résumé, nous avons montré que l'action des dérivés organomagnésiens ou lithiens en excès sur l'oxomalonate d'éthyle ne permet l'obtention de la réaction complète, avec formation de glycérols pentasubstitués, que lorsqu'on emploie le méthyllithium ou l'iodure de méthylmagnésium. On obtient alors le pentaméthylglycérol avec un rendement de 20 %. Lorsqu'on emploie le phényllithium ou le bromure de phénylmagnésium, il se produit une coupure de la molécule, conduisant au triphénylcarbinol.

Ces résultats sont en contradiction avec les travaux de J. Lemaire (1) d'une part et de J. M. Wilson (3), d'autre part.

Enfin, l'action des dérivés organomagnésiens ou lithiens en quantité déficitaire, ne permet d'obtenir de produits définis que lorsqu'on emploie des dérivés organométalliques très encombrés. Ceci facilitant la limitation de la réaction au seul groupement CO, en accord avec les conclusions de Lapkin et Golovkova (2).

(1) *Bull. Acad. Roy. Belg.*, **83**, 1909, p. 159; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **29**, 1910, p. 84.

(2) *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, **18**, 1948, p. 485-495.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2297-2299.

(4) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1138.

(5) Kohler et Ericson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1931, p. 2301.

(6) Leroide, *Ann. Chimie*, **16**, 1921, [9], p. 385.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs cyanés dans la condensation de benzoïnation.* Note de M. **Georges Durr**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cet article, l'auteur étudie le comportement des échangeurs cyanés dans la réaction de benzoïnation et arrive à la conclusion que l'ion CN^- associé à l'échangeur garde sa qualité de catalyseur et que ce dernier n'est qu'un support indispensable.

Saturation de l'échangeur et détermination de la capacité. — La saturation de l'échangeur se fait en colonne à l'aide d'une solution de CNK(15 %). On peut suivre l'opération par un simple dosage iodométrique des ions CN^- dans l'effluent. On détermine la capacité de l'échangeur cyané en en traitant une certaine quantité par une solution de CO_3Na_2 (10 %). Le carbonate déplace l'ion CN^-. Dans la solution recueillie, on dose le CN^- par iodométrie; on fait le dosage sur des parties d'environ 100 cm³ et l'on continue jusqu'à ce que l'effluent ne contienne plus de CN^-. D'après l'équation de réaction ($CNK + 2I \rightarrow ICN + IK$) on voit que 1 cm³ de solution d'iode N correspond à 0,5 méquiv de CN^-. Cet échangeur est lavé à l'eau distillée pour éliminer le CO_3Na_2, recueilli avec soin, ensuite, sur un filtre, séché à l'air et pesé.

Le filtrage et la pesée permettent de déterminer la capacité de l'échangeur en milliéquivalents de CN^- pour 10 g d'échangeur sec. Nous avons appliqué la méthode précédente à deux échangeurs d'anions forts (hydrate d'ammonium quaternaire) et à un échangeur faible (aminé).

Échangeurs forts : amberlite IRA 400, 187 m. équiv. pour 100 g; amberlite IRA 410, 201 m. équiv. pour 100 g.

Les échangeurs faibles ne retiennent pas l'ion CN^-, car CN^- est un anion d'acide faible. Nous avons pu constater que les échangeurs cyanés se conservent mieux en milieu aqueux qu'à sec.

Capacité après un mois de conservation à sec, en milieu aqueux : IRA 400, 127 m. équiv. pour 100 g; 182 m. équiv. pour 100 g; IRA 410, 106 m. équiv. pour 100 g; 186 m. équiv. pour 100 g.

Application des échangeurs cyanés à la réaction de benzoïnation. — Préparation de benzoïne. Nous avons essayé la réaction en remplaçant le CNK par les échangeurs cyanés IRA 400 et IRA 410. Les résultats obtenus sont comparables et varient avec la quantité d'échangeur employée.

	IRA 400 (CN). Rdt (%)	IRA 410 (CN). Rdt (%).
Avec 10 % échangeur	16,6	19,5
» 20 »	23	26
» 35 »	48	54

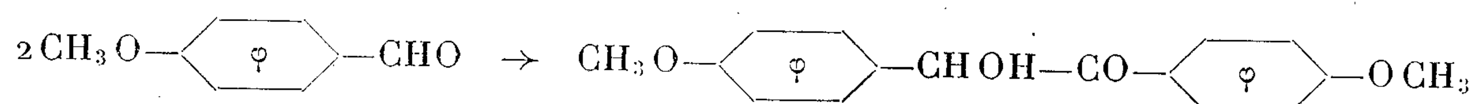
Avec 75 cm^3 (soit environ 40 g) d'échangeur IRA 400 pour 50 g de benzaldéhyde, Schmidle et Mansfield accusent un rendement de 78 % [1].

Nous avons constaté aussi qu'il n'est pas nécessaire de faire la réaction en milieu alcoolique. On peut ajouter directement l'échangeur cyané dans le benzaldéhyde et maintenir la température à 85-90° pendant un temps convenable. Une filtration rapide à chaud permet de séparer l'échangeur. Le benzaldéhyde non transformé peut être recyclé. Nous avons essayé, sans succès, d'employer l'échangeur utilisé pour une nouvelle opération.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'échangeur cyané chauffé au réfrigérant ascendant pendant 3 h soit en milieu alcoolique, soit en milieu aqueux, gardait sa capacité initiale.

Préparation de furoïne. — Si l'on fait agir l'échangeur cyané directement sur le furfural, on évite en grande partie la polymérisation que l'on observe en utilisant CNK comme catalyseur. Le rendement est meilleur, la purification du produit obtenu plus facile. 100 g de furfural + 20 g d'échangeur IRA 400 (CN) sont chauffés au réfrigérant ascendant pendant 1 h à 85-90°. Le rendement est de 64 %. Comme dans le cas de l'aldéhyde benzoïque, l'échangeur est inactif après la réaction.

Préparation d'anisoïne. —



L'opération est lente et les rendements sont assez médiocres comme avec CNK [2] 100 g d'aldéhyde anisique + 20 g d'échangeur IRA 410 (CN) sont chauffés pendant 3 h au voisinage de 100°. Le rendement est de 11 %.

Conclusion. — Seuls, les échangeurs forts (hydroxydes d'ammonium quaternaires) peuvent être cyanés. Ces échangeurs cyanés peuvent provoquer la réaction de benzoïnation (cas du benzaldéhyde, du furfural et de l'aldéhyde anisique) et remplacer avantageusement le CNK. Ainsi, contrairement à ce qui se produit avec CNK en milieu hydroalcoolique, l'échangeur cyané ne peut être employé pour plusieurs opérations successives : il ne serait donc pas un véritable catalyseur de benzoïnation : ce rôle appartient uniquement à l'ion CN^-. Lorsqu'on emploie un échangeur cyané pour catalyser la réaction de benzoïnation, la résine devient inactive à mesure qu'on s'en sert. Cette résine n'est qu'un support, mais un support indispensable fournissant le pH nécessaire, non pas dans le milieu comme la potasse, mais à sa surface, dès que cette surface s'encrasse, la réaction s'arrête.

(1) *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 1388.
(2) BÖSLER, *Ber.*, 14, 1881, p. 327.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la structure et sur la surface d'érosion polycyclique du Djebel Ansarieh (Syrie).* Note de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Charles Jacob.

Le Djebel Ansarieh borde la Méditerranée orientale entre le Liban et le massif du Djebel Akra. Il est séparé de celui-ci par le couloir du Nahr el Kebir septentrional et de celui-là par le seuil Homs-Tripoli. A l'Est, il domine la dépression marécageuse du Rhâb, la cuvette d'Acharné et les plateaux de Massiaf et du Waar.

1. *Structure.* — Elle varie légèrement du Nord au Sud.

Le Djebel Ansarieh septentrional se caractérise par une montée assez rapide des couches à partir de la plaine côtière. L'inclinaison des strates se réduit bientôt fortement au-delà d'une pliure [1] pour former une sorte de plateau sub-horizontal, puis se redresse à nouveau, après une contre-pliure [1] qui permet au Jurassique d'affleurer et de constituer un anticlinal aigu qui forme la crête de la montagne.

Le Djebel Ansarieh central débute aussi par une montée rapide des couches mais celle-ci se prolonge plus longuement dans ce secteur qu'elle ne le faisait au Nord. Ce n'est que vers 800 m d'altitude que le pendage s'atténue avant de redescendre lentement, puis plus brusquement vers l'Est. La montagne a ici un profil en anse de panier. Le raccord avec le plateau du Djebel Ansarieh septentrional se fait par une pliure et une contre-pliure très brusques.

Le Djebel Ansarieh méridional rappelle, en plus atténué, le profil de la partie Nord.

2. *La fracture libano-syrienne et la fracture occidentale du Rhâb.* — La fracture libano-syrienne qui se suivait déjà tout le long du Liban se continue au pied du Djebel Ansarieh depuis la Bouqeïa jusqu'à la pointe Sud du Rhâb. Elle montre un exhaussement général du Djebel Ansarieh par rapport au socle syrien. Son rejet atteint au maximum 500 m, mais se réduit localement au point d'être à peu près nul près de Massiaf.

Au village de Nahr el Bared, une faille transversale (la faille de Fakro) recoupe l'anticlinal du Djebel Ansarieh.

Sur 21 km (depuis ech Chahta jusqu'à en Naour), celui-ci s'est effondré sous le Rhâb. La fracture qui a provoqué cette disparition (la fracture occidentale du Rhâb) a un rejet visible de 1130-1330 m et un rejet réel qui doit atteindre 1500-1750 m, peut-être même 2 000 m. C'est une des fractures les plus importantes du Proche-Orient. Au Nord d'en Naour, elle s'atténue rapidement : à Aïn Mechta Sirmana, le rejet n'est plus que de 300-500 m; à hauteur de Djisr ech Chogour, il est à peu près nul.

3. *Anciennes phases de pénéplanation.* — Des études géologiques faites dans le Djebel Ansarieh, il résulte déjà que cette montagne a connu quatre phases de pénéplanation correspondant aux périodes pendant lesquelles elle a émergé au cours du Tertiaire ([2]). La première se place à l'Éocène inférieur : la craie sénonienne est partout amincie, parfois supprimée au point que le Lutétien s'est quelquefois déposé dans la suite sur le Cénomanien lui-même. La deuxième a eu lieu à l'Oligocène et au Burdigalien : tout le long du Nahr el Kebir septentrional, les marnes vindoboniennes fossilisent indifféremment les couches du Cénomanien, du Sénonien, de l'Éocène moyen et de l'Éocène supérieur. La troisième qui semble avoir été la plus active s'est déroulée au Pontien : les basaltes plaisanciens recouvrent dans le Djebel Ansarieh central et méridional toutes les couches depuis le Jurassique jusqu'au Nummulitique inclus. La quatrième enfin dont il n'avait pas été question jusqu'ici, se place après le Plaisancien : au Nord, les couches pliocènes, miocènes et crétacées sont recoupées par une même surface topographique; au Sud, il en va de même pour les basaltes et les couches qui les supportent.

4. *Restes de la surface polycyclique.* — Les quatre surfaces d'érosion dont il vient d'être question ne peuvent en fait être distinguées les unes des autres, chacune ayant repris la surface antérieure; elles forment à elles toutes une surface d'érosion polycyclique.

Les traces de cette surface sont partout reconnaissables sur les bords du massif. Malgré les nombreuses entailles que les ravins ont creusées dans la montagne, nos recherches nous ont permis de constater que ses restes sont encore partout et que le façonnement général du massif lui est dû. Tous les points hauts du relief en effet coïncident avec elle. Le fait est particulièrement évident dans le Djebel Ansarieh méridional où les basaltes plaisanciens fossilisent encore les crêtes constituées de couches d'âges divers ([3]). Il en est de même dans le Djebel Ansarieh central et septentrional où les interfluves recoupent les couches qui ont toujours un pendage plus fort que les siens quoique de même sens et où le revers du crêt nummulitique est lui-même arasé.

5. *Conclusions.* — Le Djebel Ansarieh est un pli à grand rayon de courbure qui se termine au Nord et au Sud par des terminaisons périclinales. C'est aussi un pli fortement dissymétrique. Son axe longitudinal poursuit exactement celui du Liban, de telle sorte qu'il ne forme avec celui-ci et avec le massif galiléen qu'un seul et même anticlinal ([4]). Sa structure transversale est cependant beaucoup plus simple que celle du Liban; elle ne montre aucun équivalent des nombreuses déformations secondaires (plis de la voûte elle-même, bourrelets marginaux, plissements pré-libanais, etc.) qui étaient observables dans ce dernier. Les failles internes sont rares et ne jouent qu'un rôle accessoire.

Du point de vue morphologique, la ressemblance du Liban et du Djebel Ansarieh est également très grande. Les deux massifs ont été façonnés par les mêmes phases de pénéplanation qui ont abouti à la formation d'une même surface d'érosion polycyclique ([5]). La seule différence entre eux réside dans ce fait qu'au Djebel Ansarieh, le cycle actuel s'attaquant à un massif d'altitude moins élevée n'a pas encore eu le temps de dégager une zone de reliefs purement structuraux comme c'était le cas au Liban.

([1]) On peut appeler *pliure* un pli en genou dont la convexité est tournée vers le ciel, *contre-pliure* un pli semblable, mais de sens inverse.

([2]) Travaux de L. Dubertret.

([3]) Il a déjà été souligné par L. Dubertret, *Notes et Mémoires*, 2, p. 12, 75-76.

([4]) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 943; *Bull. Soc. géogr. d'Égypte*, 1950; *Le Liban. Étude de géographie physique* (*Thèse*, 1954).

([5]) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 257 et 326, *Le Liban* (*Thèse*, 1950).

GÉOLOGIE. — *Note préliminaire sur la structure de la Chaîne basco-cantabrique au Sud-Ouest de Saint-Sébastien* (*Espagne*). Note de M. **Pierre Rat**, présentée par M. Paul Fallot.

A l'extrémité occidentale des Pyrénées basques, le massif hercynien des Cinco Villas s'ennoie vers l'Ouest avant d'atteindre le fleuve l'Oria. Dans sa couverture de terrains secondaires, P. Lamare ([1]) a distingué, au Nord de Tolosa : le *synclinal perché de l'Uzturre*, *l'écaille du Burunza* glissée vers le Sud-Est sur le Trias, et, coincé entre cette écaille et le massif primaire, un important paquet de flysch crétacé supérieur où est creusé le *couloir de Renteria-Andoain*.

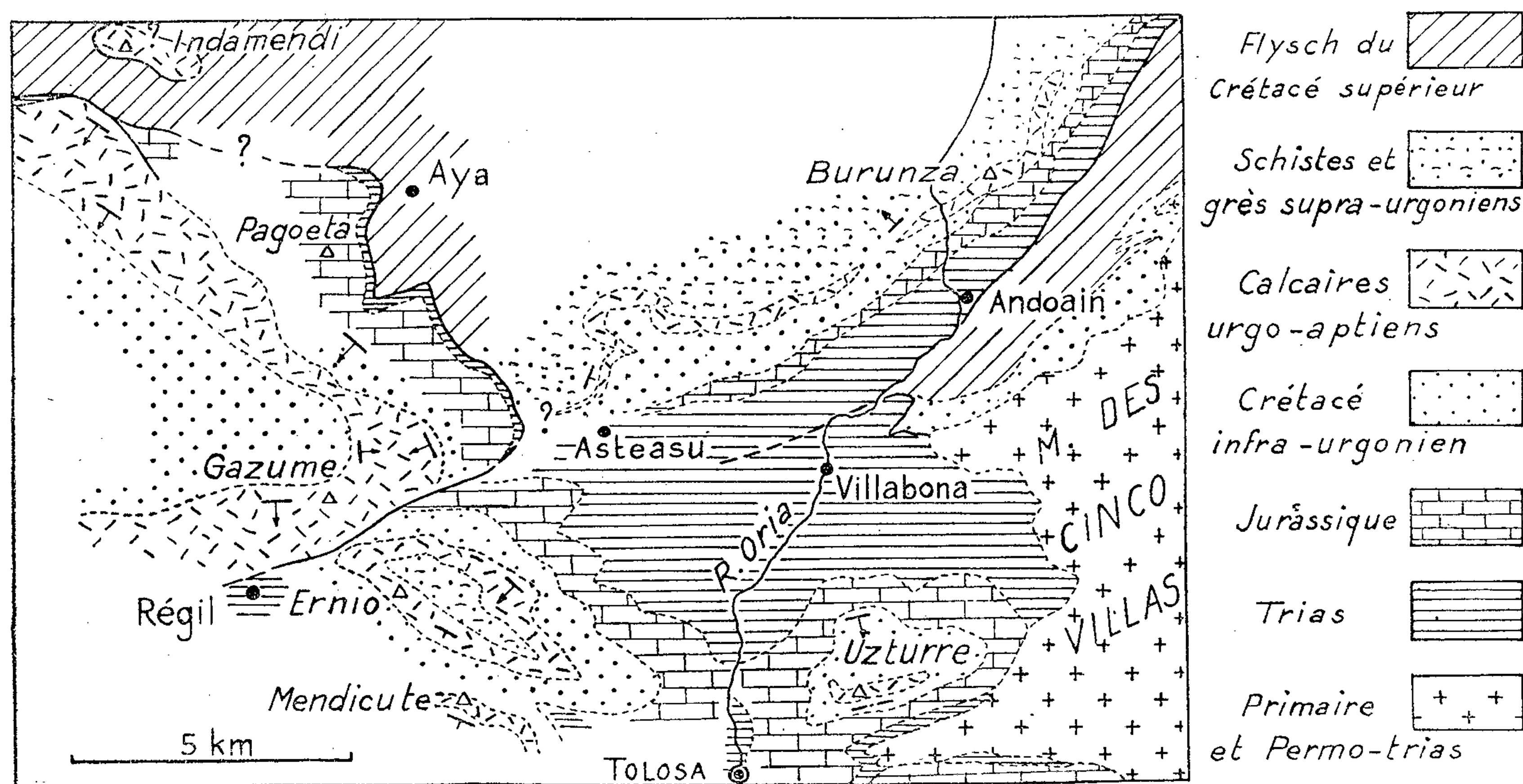
I. Immédiatement à l'Ouest de l'Oria, je n'ai retrouvé que deux de ces trois unités structurales.

1. *L'écaille du Burunza* se continue en dessinant une convexité vers le Sud-Ouest. Ses calcaires à *Toucasia* se suivent avec des vicissitudes diverses jusqu'à l'Ouest d'Asteasu et supportent une série sédimentaire qui se termine avec les grès éocènes de la côte basque. Le contact anormal du front de l'écaille vient se perdre dans le Trias du soubassement de l'Ernio, de sorte que je n'ai pas observé de trace de la bande de Crétacé supérieur d'Andoain, une fois passées les alluvions de l'Oria.

2. Le synclinal de l'Uzturre se retrouve dans le *synclinal perché de l'Ernio* encore plus fortement poussé vers le Nord : le flanc méridional renversé forme la crête urgonienne à grandes *Toucasia* du Mont Ernio. Sous les calcaires jurassiques à plongement doux du flanc Nord, sort une large zone complexe de marnes triasiques, d'ophite et de brèches, continuant, au-delà du fleuve l'Oria, le Trias du Nord de l'Uzturre.

Plaqué contre le versant Sud de l'Ernio, l'*anticlinal du Mendicute* fait affleurer le Crétacé inférieur avec une disposition isoclinale. Vers l'Ouest, il s'ouvre, semble-t-il, sur le Trias bien connu de Régil ([2]).

Dans toute cette région, il convient de noter la présence, entre le Jurassique marno-calcaire et le Crétacé inférieur à Orbitolines, de faciès purbecko-wealdiens ou de faciès marins très particuliers, comparables à ceux que P. Lamare a décrits dans l'Uzturre et qu'il a rapportés au Néocomien : argiles rouges de Cizurquil dans le Sud-Ouest de la série du Burunza, calcaires à Serpules, calcaires noirs fétides sur les deux flancs de l'Ernio, etc.



II. Plus à l'Ouest, la série de l'Ernio, décollée au niveau du Trias, s'est avancée vers le Nord-Est en recouvrant une partie du Crétacé de la série du Burunza. J'appellerai *écaille du Pagoeta* la nouvelle unité structurale ainsi formée.

En arrière du front de ce chevauchement, Jurassique et Crétacé sont plissés perpendiculairement au sens du mouvement. On retrouve, décalés vers le Nord, un *synclinal urgonien prolongeant l'Ernio* et, au Sud, un anticlinal équivalent de l'anticlinal du Mendicute mais beaucoup plus ample. Ce pli, *l'anticlinal du Gazume*, donne, en s'abaissant au-dessous de l'éperon de l'Ernio, une belle fermeture périclinale dans les calcaires à grandes Toucasias.

Au Nord du synclinal urgonien, les calcaires jurassiques s'échappent, s'élèvent jusqu'à la ligne de faîte du Pagoeta sculptée en « cuesta » à regard Nord-Est, et dominent le Crétacé supérieur de la région d'Aya.

Sur les pentes du Pagoeta, le *contact anormal de la base de l'écaille* est

à peu près horizontal. Jalonné par des argiles rouges et par de puissantes masses d'ophite, il se suit un peu au-dessus de la route d'Aya à Villabona qui épouse les mêmes sinuosités des courbes de niveau. Je l'ai encore observé au Sud d'Aizarnazabal où des argiles triasiques séparent cette fois-ci les calcaires urgo-aptiens à Orbitolines et le flysch crétacé supérieur sous-jacent. Au-dessus d'Aizarnazabal, les calcaires à Orbitolines qui coiffent l'Indamendi, aux pentes de flysch crétacé supérieur, forment vraisemblablement une petite klippe avancée.

Le décrochement entre l'écaille du Pagoeta et la zone de l'Ernio passe au col de Zelatun où la proue de l'Ernio tend à chevaucher le revers du Gazume. Au Sud-Ouest, il se dirige vers le Trias de Régil; dans l'autre sens, par le profond ravin de la rivière d'Asteasu, il rejoint l'accident frontal de l'écaille. Ce décrochement sépare deux régions de style différent : à l'Est, les terrains sont restés adhérents au substratum mais accusent une vigoureuse compression, tandis qu'à l'Ouest ils ont glissé sur les marnes triasiques et, de ce fait, les plis qui se retrouvent sont plus lâches.

En conclusion, le pays compris entre le fleuve l'Oria et la rivière l'Urola participe encore au régime d'écailles de la couverture pyrénéenne basque. Ce n'est qu'à l'Ouest de la rivière Deva que l'on pénètre dans une zone plus calme où le Jurassique et le Trias ne jouent plus, en affleurement, qu'un rôle tout à fait accessoire.

(1) *Mém. Soc. Géol. de France*, nouv. série, 12, n° 27, 1936.
(2) J. Mendizabal, *Instit. geol. y min. de España. Libro jubilar*, 2, 1951.

GÉOLOGIE. — *Découverte de wolfram et des minéralisations associées dans le Haut bocage vendéen.* Note de MM. **Pierre Laucagne** et **Henri Sanselme**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les auteurs annoncent la découverte d'indices à wolfram, cassitérite, mispickel et minéraux cuivreux, alignés sur 12 km du Sud-Est au Nord-Ouest, dans le massif granitique vendéen.

Une série importante de zones à indices quartzeux minéralisés en wolfram vient d'être découverte aux environs de *Saint-Laurent* et de *Mortagne-sur-Sèvre,* au cours de prospections effectuées pour l'uranium par le Service des Recherches du Commissariat à l'Énergie Atomique (Division de Vendée).

Le cadre géologique. — La région minéralisée s'allonge sur 12 km suivant une direction Nord-Ouest avec une largeur variant de 0,5 à 4 km, de la commune de Treize-Vents au Sud-Est jusqu'à celles d'Evrunes et de La Verrie au Nord-Ouest. Elle est située à l'intérieur du massif granitique

de Mortagne-sur-Sèvre, que l'on suit de Parthenay à Nantes. La région est caractérisée presque exclusivement par un granite granulitique calco-alcalin, à grain moyen ou gros, avec muscovite dominante. Parfois, il est à tendance porphyroïde, avec alignement préférentiel Est-Ouest à Ouest-Nord-Ouest des grands cristaux. En lame mince, on note la tendance automorphe des quartz. Les feldspaths sont : un microcline microperthitique et de l'oligoclase. Il y a un peu d'apatite. Dans la biotite, les auréoles pléochroïques sont rares.

Dans ce massif, entre Mortagne et les Herbiers, la cartographie de détail fait apparaître quelques enclaves isolées de gneiss à biotite, ainsi que deux longues bandes d'un autre granite, à grain fin, à deux micas, mais à biotite dominante. De gros feldspaths potassiques lui confèrent un aspect porphyroïde. L'orientation, et même l'écrasement avec recristallisation, sont parfois visibles à l'œil ou en lame mince. Elles sont dirigées N 20° à 40° O, alors que le contact de la roche est N 60° O, armoricain. La biotite est très riche en auréoles pléochroïques, centrées sur des inclusions de zircon et peut-être d'allanite. En corollaire, la radioactivité de la roche est double de celle de la granulite encaissante, bien que les compositions chimiques soient analogues. La rareté des affleurements ne permet pas une observation précise des contacts.

Répartition des indices. — Les minéralisations sont liées à l'affleurement le plus septentrional du granite à grain fin; parfois elles sont dans ce granite, le plus souvent elles sont à sa périphérie. Les indices, assez concentrés au Sud-Est, s'éparpillent vers l'Ouest et le Nord-Ouest.

Nous n'avons trouvé la minéralisation en place qu'en un seul point : dans le talus du chemin d'accès de la ferme de la Combe. On y voit, sur plus de 2 m de largeur, un réseau de filonnets quartzeux subverticaux, de 1 à 10 cm de puissance, orientés Nord-Sud, minéralisés en wolfram, pyrite et mispickel. Le mispickel diffuse dans les épontes granitiques. Les filonnets sont affectés par une série de failles N 10° E, avec rejet horizontal vers le Nord des compartiments Ouest.

Tous les autres indices correspondent à des pierres volantes. Leur examen tend à montrer qu'il n'existerait pas de gros filons, sauf peut-être à la Grande-Yvoie, où un bloc minéralisé montre une puissance minima de 60 cm. Dans l'ensemble, il semble s'agir de filonnets de 1 à 20 cm de puissance, groupés en faisceaux et peut-être en « stockwerks ».

Les associations minérales. — Les déterminations de terrain ont été confirmées au laboratoire de la Division. Elles ont été complétées en section polie par J. Geffroy et ses collaborateurs, MM. Lafforgue et Lissillour.

Nous avons tenté de grouper par familles les minéralisations rencontrées. Leur gangue, avant tout siliceuse (quartz blanc ou gris), contient parfois

un peu de fluorine (Parderiette). La tourmaline n'est pas liée aux minerais : mais elle se rencontre souvent à leur voisinage et imprègne à l'occasion des quartz par ailleurs stériles.

1. *Wolfram seul :* La Grande-Yvoie, la Renolière, Station de Saint-Laurent, la Ville-aux-Voix, la Mourière.

2. *Wolfram et cassitérite :* Saint-Laurent. Avec scheelite à la Pénotterie.

3. *Wolfram et mispickel :* Le Breuil, Livecotière, Evrunes, Blanchardière, Puy-Rogon (avec traces de scheelite), la Combe (avec pyrite).

4. *Wolfram, mispickel et sulfures cuivreux* (manifestés le plus souvent par de la covellite de cémentation) : la Piardière, la Paulière, la Bordelière (avec chalcopyrite), Parderiette (avec chalcopyrite et fluorine), Landemont (avec malachite).

Sur quatre zones existent des paragenèses plus complexes :

La Barre : cassitérite, wolfram, mispickel, cuivre gris.

La Chevrie : wolfram, mispickel, blende, chalcopyrite, bornite, covellite, avec arséniates de fer.

La Grande-Yvoie : cassitérite, wolfram, mispickel, blende, pyrite, chalcopyrite, covellite.

La Girardière : cassitérite, wolfram, mispickel, pyrite, blende, cuivre gris, chalcocite, covellite, avec cuivre natif, cuprite et pharmacosidérite.

Dans tous ces gisements, le wolfram se présente en éléments assez petits : lames dépassant parfois le centimètre, ou petites aiguilles. Ces éléments se groupent en bouquets, en traînées ou en peignes implantés sur l'éponte. Une prise d'indice (G. Branche) effectuée sur un wolfram de La Barre, a montré qu'il s'agit d'un type à fer dominant.

La cassitérite est peu abondante. Le plus souvent liée au wolfram, elle apparaît en grains dépassant rarement le millimètre. A la Penotterie, elle a été rencontrée en section polie dans une plage de mispickel.

Les autres constituants, mispickel mis à part, sont peu abondants. Nous insisterons seulement sur la présence de wolfram avec scheelite hypogène dans un échantillon pegmatitique à la Penotterie, et sur celle de panabase à La Barre et à la Girardière, ce qui indique un passage à des paragenèses hydrothermales. Précisons qu'à La Barre en particulier, il ne semble exister qu'une phase unique de minéralisation, groupant sans cataclase le wolfram, la cassitérite, le quartz et le cuivre gris.

Sur le terrain, la répartition des différentes associations manifeste donc une certaine zonalité : vers le centre du secteur, les minéralisations ont un caractère franchement pegmatitique (la Penotterie). De part et d'autre, elles sont à la limite des types pneumatolytiques et hydrothermaux, ce que souligne la présence de sulfures cuivreux tardifs. Le caractère hydrothermal s'accentue vers le Nord-Ouest, où les sulfures de cuivre,

associés au mispickel, constituent l'essentiel de la minéralisation, alors que la cassitérite et le wolfram tendent à disparaître.

Conclusion. — Ces indices sont à rapprocher de ceux découverts et décrits par Ch. Barret dans la région nantaise, sur les pegmatites de Barbin, d'Orvault et du Parc Grillaud, ainsi que dans les carrières de la Poudrière et du Gué-Moreau ([1]).

Il n'est pas encore possible actuellement de préciser l'intérêt économique du district wolframifère du Haut-Bocage vendéen. Mais il est peut-être intéressant de signaler les conditions de la découverte : au cours d'une prospection rationnelle (orientée, il est vrai, sur les minerais radioactifs), mais sans prospection alluvionnaire. Les indices n'affleurent qu'exceptionnellement. La faible surface d'affleurement des pierres volantes, leur extrême fragmentation, leur remaniement par les cultures, rendaient très improbable la découverte accidentelle des minéralisations.

Enfin, sur le plan métallogénique, les observations ci-dessus tendent à vérifier une constatation sur laquelle J. Geffroy a encore insisté récemment, à savoir que, dans les aires hercyniennes en particulier, les régions uranifères coïncident souvent avec les régions stanno-wolframifères, bien que les filons à wolfram et cassitérite soient le plus souvent exempts de minéraux d'uranium (Cornwall, Limousin, Nord du Portugal, Saxe et Bohême, etc.) ([2]).

([1]) C. Barret, *Bull. Soc. Sc. Nat. Ouest*, 8, fasc. II, 30 juin 1898.

([2]) J. Geffroy, *Minéralogie et métallogénie des gisements d'uranium et de thorium dans le Monde* (*Congrès du Centenaire de la Société de l'Industrie minérale*, R. C. 6, Paris, juin 1955).

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de quartzites et de chloritoïdites dans deux îles de la baie de Morlaix : les Duons et le Menk* (*Finistère*). Note de M. **André Sandréa**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les îles de la baie de Morlaix font partie intégrante du batholite granitique post-hercynien de Carantec-Primel; mais, à la limite Nord-Ouest de la baie le rocher du Menk et le groupe des quatre îles des Duons sont respectivement constitués de quartzite blanc pour le Menk et, pour les Duons, de chloritoïdite à muscovite et de quartzite à rutile et staurotide, le tout traversé par une dolérite ophitique.

Le Menk et les Duons sont des rochers situés à la limite Nord-Ouest de la baie de Morlaix. Leurs positions respectives sont 48° 42′ lat. N, 6° 17′ long. W (Gr) pour le Menk et 48° 45′ lat. N et 6° 14′ long. W pour le centre des Duons.

Ces derniers constituent un plateau sous-marin de forme grossièrement trapézoïdale s'étendant sur 800 × 260 m, couronné de quatre pointes

à savoir : le Crank, l'Estellen, la roche de Mi-Marée et la Tourelle, dont les sommets seuls émergent à haute mer. L'accès n'est possible qu'au cours des très grandes marées ($>$ 90) et rendu difficile par le moindre mauvais temps.

Tous les rochers et îlots entourant ces points de près ou de loin, soit : les Bisayers, Foirou, Cordonnier, Cochons Noirs, la Vache, la Petite Vache, sont constitués par un granite rose à grain fin, composé de microcline, oligoclase, quartz et biotite; tous ces îlots de la baie de Morlaix, autres que ceux dont nous parlons appartiennent donc au batholite de granite rose post-hercynien (non tectonisé), qui forme l'île de Callot, le promontoire de Carantec, la Pointe de Primel et la pointe de Beg an Fry.

Or, nous avons pu constater que la nature lithologique de ces îlots est très différente.

Le Menk. — Sous la balise même, on trouve le contact linéaire rectiligne 280° → 110° entre le granite et un quartzite. C'est un beau quartzite métamorphique blanc à texture saccharoïde, renfermant des lamelles très allongées de muscovite, des nucléoles allongées d'albite et des lames de fer oligiste. C'est le seul quartzite du secteur, il rappelle les affleurements de Taulé en Plouénan à l'intérieur, et de Dalar, à l'Est de la rivière de Morlaix : le contact avec le granite est franc, la venue postérieure de ce dernier est nette.

Les Duons. — A 1/2 mille E 1/4 N-E de la balise du Menk se trouve le groupe des Duons. Sa nature stratifiée se voit de loin; des dalles feuilletées de plusieurs mètres de hauteur plongent à 62-65° dans un déversement de 115 à 125° S-E. Les plis violemment tourmentés d'une amplitude moyenne de 0,1 à 1,5 m oscillent autour d'un axe dièdre Est-Ouest.

Avec des faciès extrêmes bien différenciés, la roche qui constitue les 3/4 du plateau est assez homogène. A la tourelle balise il s'agit d'un quartzite renfermant 20 % de muscovite, grenat, oligiste et staurotide ainsi que quelques grains de rutile primaire. Le Mean ar Crank montre encore une roche où le quartz prédomine, mais les fins plissotements observables à l'œil nu, se traduisent au microscope par des guirlandes de muscovite et de chloritoïde disposés en chaînes de baguettes, à axes parallèles, et de même orientation optique. En s'éloignant vers l'Ouest de ce qui semble constituer un noyau quartzitique, la teneur en quartz diminue, et la roche, à grain de plus en plus fin et à texture de plus en plus compacte, s'enrichit en graphite, muscovite et chloritoïde, pour aboutir dans les crêtes qui dominent la grotte sous-marine de l'Estellen à un mélange très dense de lamelles toujours associées à axes parallèles de 60-85 % de chloritoïde et de 30-35 % de muscovite : le graphite filamentaire imprègne l'ensemble.

Le chloritoïde montre des formes lamellaires généralement rectangulaires; coloré en gris-bleu très pâle, au polychroïsme imperceptible, il a

un angle d'extinction maximum de 17°, une biréfringence de 0,012 et angle 2 V de l'ordre de 52-53°; optiquement positif, avec une dispersion $\rho > v$ assez forte, il semble appartenir au type exempt de fer et manganèse que d'anciens minéralogistes ont dénommé sismondine. C'est le seul gisement de chloritoïde dans le cadre de la feuille de Lannion.

Enfin, sur un axe orienté *grossomodo* W 1/4 S-W-E 1/4 N-E, découpant les sédiments à l'emporte-pièce, une ligne constituée par plusieurs bancs de 1 à 3 m d'épaisseur d'une dolérite ophitique à gros grains se signale par sa morphologie arrondie qui tranche sur les quartzites hérissés; les feldspaths basiques entièrement zoïsitisés, le remplacement total des pyroxènes primaires par l'ouralite partiellement recristallisée en hornblende, la pauvreté visible en titane, accusent une étroite analogie avec la masse doléritique qui forme la presqu'île de Barnenez sur la rive orientale de la rivière de Morlaix. Nous avons donc une masse quartzito-schisteuse graphitique présentant la minéralisation typique de l'association staurotide-chloritoïde, le tout découpé par la dolérite.

Les roches métémorphiques sont nécessairement anté-tectoniques, donc anté-hercyniennes; la dolérite, par contre, ne montre aucune trace de striction, et sa position par rapport au granite, ne peut être précisée en l'absence d'un contact direct. Il semble néanmoins logique de l'associer à la dolérite de Barnenez que tout porte à croire anté-granitique. Le niveau stratigraphique de la roche métamorphique, vu sa position, son pendage et son allure tourmentée, semblerait davantage se rattacher aux sédiments primaires que l'on rencontre abondamment dans la vallée de la Penzé, où ils recouvrent en plongeant à 50° les gneiss et les amphibolites rigoureusement verticaux comme tout le Briovérien de la région.

Il semble donc que nous ayons affaire à un témoin périphérique d'un ensemble sédimentaire primaire, coupé par une venue doléritique carbonifère et séparé de ses racines continentales par le flanc Nord de l'anticlinal du Finistère, occupé en majeure partie par le granite post-hercynien de Carantec. Lithologiquement, ce fragment pourrait être rattaché aux schistes à chloritoïde de Taulé, auxquels le travail de Ch. Delattre ([1]) permet d'attribuer un âge dévonien (siégénien-gédinien).

([1]) *Recherches sur le Dévonien et le Carbonifère de la région de Morlaix* (*Mém. Carte géol. France*, 1952, p. 1-125).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de saponaroside chez certaines Aracées.* Note (*) de M. **Chryssanthos Phouphas**, présentée par M. René Souèges.

La présence de saponaroside (saponarine) ([1]) a été constatée par divers auteurs dans un petit nombre d'espèces végétales appartenant à diverses

familles. Par nos recherches, nous avons pu constater la présence de cette substance dans certaines espèces de la famille des Aracées. Ces espèces sont les suivantes : *Arum italicum* Mill. et *Biarum tenuifolium* Schott.

Arum italicum Mill. — Nous avons étudié diverses parties de cette plante, c'est-à-dire des feuilles, des axes floraux, des fruits et des rhizomes. En examinant sous le microscope une coupe très fine, perpendiculaire à l'axe floral, nous voyons l'épiderme qui est composé de cellules oblongues, légèrement cutinisées, renfermant un noyau volumineux et à côté de celui-ci des plastes incolores. Sous l'action d'une solution iodo-iodurée, le noyau et les plastes prennent une coloration jaune brun et le suc cellulaire une belle coloration violette. Quelque temps après l'action du réactif, il se produit des cristaux d'une couleur violette caractéristique, par suite de la cristallisation de la substance dissoute dans le suc cellulaire, qui donne la réaction mentionnée avec la solution iodo-iodurée. Les deux cellules, dont chaque stomate est formé, contiennent des chloroplastes avec des granulations d'amidon d'assimilation. A côté des stomates se trouvent des cellules annexes sans amidon, mais contenant du saponaroside; les tissus situés sous l'épiderme ne contiennent pas cette substance. Une coupe faite dans la portion périphérique du fruit montre les cellules épidermiques polygonales contenant du saponaroside; au contraire, les tissus sous-jacents en sont privés. En outre, sur l'épiderme on distingue certaines cellules sans saponaroside, mais contenant des substances tanniques. De tels idioblastes tannifères se rencontrent aussi sur l'épiderme de l'axe floral; ce sont des cellules angulaires, oblongues ou courtes, peu nombreuses, parfois disposées en série.

Les feuilles aussi contiennent du saponaroside. En examinant sous le microscope une coupe perpendiculaire, faite à travers une feuille complètement développée, on distingue les deux épidermes, supérieur et inférieur, et le mésophylle. En faisant agir sur cette coupe la solution iodo-iodurée, on constate la présence de saponaroside dans les cellules épidermiques, dont le suc cellulaire prend ainsi une coloration violette caractéristique, qui devient bleue, si, après l'action du réactif, nous ajoutons à la préparation quelques gouttes d'eau.

Le rhizome de cette plante, les graines, la partie blanche de l'axe floral et du pétiole qui se développe sous terre et qui n'est pas influencée par la lumière, sont privés de saponaroside.

Biarum tenuifolium Schott. — Sur cette plante aussi, on a constaté une coloration bleue produite par la solution iodo-iodurée, mais seulement dans le suc des cellules épidermiques des parties aériennes subissant l'action de la lumière. Les racines, le rhizome, les graines sur lesquels la lumière solaire n'agit pas, ainsi que les tissus situés sous l'épiderme, sont privés

de saponaroside. Ayant examiné un axe floral développé dans l'obscurité, nous avons constaté que cet axe était blanchâtre et privé de saponaroside. La partie du pétiole des feuilles, qui se trouvait sous terre ne contenait pas de saponaroside; au contraire, les cellules épidermiques du limbe, qui subit l'action de la lumière, contiennent une substance dissoute dans le suc cellulaire qui donne, avec la solution iodo-iodurée, une coloration violette.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) J. BARGER, *J. Chem. Soc. Trans.*, 89, 1906, p. 1210; TASHICHIRO NAKAOCHI, *J. Pharm. Soc. Japan*, 64, 1944, p. 57.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'aspéruloside chez les* Escallonia *et de dulcitol chez le* Brexia madagascariensis *Thou.* (*Saxifragacées*). Note de M. **VICTOR PLOUVIER**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les *Escallonia* sont des arbrisseaux originaires d'Amérique du Sud qui à ma connaissance n'ont pas encore été examinés au point de vue glucidique. Ayant isolé l'aspéruloside de l'un d'eux, j'ai recherché cet hétéroside dans quelques autres espèces, puis quelques autres genres de Saxifragacées. Le présent travail a pour objet de décrire l'extraction et l'identification de l'aspéruloside, d'ajouter quelques remarques sur ses propriétés et de délimiter l'étendue de sa répartition.

Les feuilles sèches d'*Escallonia Philippiana* Mast. var. Donard Seedling Hort. sont broyées et épuisées par l'acétone (Soxhlet). L'extrait acétonique est repris par l'eau bouillante; la solution obtenue filtrée est déféquée au sous-acétate de plomb. L'excès de plomb étant éliminé par l'hydrogène sulfuré, le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à consistance extractive. Des épuisements par l'ester acétique hydraté bouillant donnent lieu à la cristallisation de l'hétéroside déjà très propre, exempt de substances extractives (Rdt 6 à 10% sec). Deux cristallisations dans l'alcool à 95° permettent de l'obtenir tout à fait pur.

Les propriétés suivantes l'identifient à l'aspéruloside $C_{17}H_{24}O_{11}$ décrit par H. Hérissey (1), puis par A. R. Trim et R. Hill (2) : aiguilles brillantes fondant à 125-129°, sans dépression après mélange avec l'aspéruloside de référence (isolé par Hérissey du *Galium verum*); perte de poids par dessiccation à 100° dans le vide 4,42 %; $[\alpha]_D$ — 195° (hydraté) ou — 204° (anhydre); colorations avec divers réactifs (alcool chlorhydrique, substances phénoliques, amines). L'hydrolyse par SO_4H_2 à 2 % fait apparaître une coloration verte de plus en plus foncée suivie d'un précipité noir dû à l'oxydation de l'aglycone; le filtrat incolore contient le sucre réducteur

identifié au glucose par la glucosazone; proportions obtenues après 2 h à 100° : 44,2 % de glucose, 36,9 % d'aglycone noir. L'hydrolyse par l'émulsine fournit également ce précipité brun-noir; plusieurs additions d'émulsine sont nécessaires pour la rendre totale.

Quelques remarques ont été faites sur les propriétés de l'aspéruloside :

1° La dessiccation à 100° dans le vide provoque une fusion de la substance qui devient alors difficilement soluble dans l'eau.

2° Au cours de l'hydrolyse diastasique, les indices de réduction sont toujours voisins de 100 : il s'agit donc d'une simple séparation de l'aglycone sans formation de composé glucidique intermédiaire.

3° Dans un tube à essais, SO_4H_2 dissout l'aspéruloside avec une coloration rouge-brun. Cette réaction effectuée sur lame de verre au microscope est plus caractéristique et peut servir à la diagnose de l'aspéruloside : coloration vert-jaunâtre puis jaune, avec carmin sur le bord, puis entièrement rouge-brun, plus tardivement violacée avec transformation en un précipité bleu-noir persistant (virant au brun-rouge après lavage et alcalinisation). Dans les mêmes conditions, l'aucuboside donne seulement une coloration brune suivie d'un précipité brun-noir.

4° Par le spectre dans l'ultraviolet, Trim et Hill ont prouvé la transformation irréversible de l'aspéruloside sous l'action des alcalis dilués. Cette réaction est marquée par un changement de pouvoir rotatoire : en présence de NaOH N/10, la solution d'aspéruloside à 1,5 % se colore aussitôt en jaune et sa déviation passe de $-5°\,57'$ à $+47'$. Après neutralisation, cette solution reste dextrogyre; elle est encore hydrolysable par les acides ou par l'émulsine (en pH optimum). Dans les mêmes conditions, le pouvoir rotatoire de l'aucuboside n'est pas modifié.

L'aspéruloside a été isolé à l'état cristallisé des rameaux et feuilles de tous les *Escallonia* examinés, soit dix espèces ou hybrides : *E. floribunda* H. B. et K., *E. illinita* Presl., *E. Ingrami* Hort., *E. Langleyensis* Veitch, *E. macrantha* Hook. et Arn., *E. montevidensis* DC., *E. organensis* Gardn., *E. rubra* Pers., *E. virgata* Pers. (*E. Philippiana* Mast.), *E. viscosa* Forbes. Les feuilles sont beaucoup plus riches que les rameaux. Le rendement maximum a atteint 12 % sec avec les feuilles bien vertes (fin novembre) d'une espèce fournie par les Établissements Vilmorin sous le nom d'*E. organensis*. *E. illinita* et *E. viscosa* ont été les plus pauvres (2 %). Les *Escallonia* constituent donc un matériel de choix pour l'extraction de l'aspéruloside. On peut croire à la présence générale de cet hétéroside dans le genre *Escallonia*, très homogène au point de vue botanique, car les espèces examinées appartiennent à plusieurs subdivisions de sa systématique. Par contre, la recherche de l'aspéruloside chez quelques espèces des genres *Saxifraga*, *Heuchera*, *Philadelphus*, *Deutzia*, *Hydrangea*, *Brexia*, *Ribes*, a donné partout des résultats négatifs.

Les rameaux et feuilles des *Escallonia* renferment une β glucosidase hydrolysant l'aspéruloside, l'aucuboside, le salicoside, l'amygdonitrile-glucoside... (plus active que l'émulsine sur l'aspéruloside). Cependant, la présence de cette diastase ne provoque pas le brunissement des feuilles par dessiccation, même dans des conditions défavorables. La plasmolyse par l'éther ou le chloroforme ou l'action de la gelée ne les fait guère brunir plus que des feuilles de végétaux dépourvus d'hétérosides à aglycone oxydable.

L'aspéruloside avait déjà été isolé des plantes suivantes : Rubiacées : *Asperula odorata* L., *Galium Aparine* L., *G. verum* L., *Coprosma Baueriana* Hook. (Hérissey, 1925, 1926, 1927 et 1933), *Crucianella maritima* L., *C. angustifolia* L. (Juillet, Susplugas et Massa, 1938); Euphorbiacées : *Daphniphyllum macropodum* (*D. macropodium* Miq.?) (Trim, 1951). La famille des Saxifragacées est donc la troisième dans laquelle on rencontre cet hétéroside.

Le *Brexia madagascariensis* Thou. figure parmi les Escallonioideæ (Engler). Ses tiges feuillées dépourvues d'aspéruloside ont fourni du dulcitol (Rdt 0,30 % sec). Identification par l'analyse élémentaire qui lui assigne la formule $C_6H_{14}O_6$, le point de fusion 188° et celui de son dérivé hexacétylé 171°, sans dépression après mélange avec des produits de référence. On peut s'étonner de rencontrer le dulcitol chez une Saxifragacée, cet itol appartenant presque exclusivement aux Célastracées et à quelques genres de Scrofulariacées. Les affinités systématiques des *Brexia* en apportent l'explication : d'après Perrier de la Bâthie (1933), les *Brexiella* et *Brexia*, genres très voisins, ont une origine commune et l'on pourrait aussi bien les placer dans les Célastracées que dans les Saxifragacées. En 1942, le même auteur range les *Brexiella* parmi les Célastracées, laissant les *Brexia* avec les Saxifragacées ([3]). La présence de dulcitol chez le *B. madagascariensis* apporte un argument nouveau en faveur du rattachement de ce genre aux Célastracées. En outre, on peut s'attendre à rencontrer le dulcitol chez les *Brexiella.*

En résumé, l'aspéruloside a été isolé de tous les *Escallonia* examinés (dix espèces ou hybrides); il est surtout abondant dans les feuilles où un rendement remarquable de 12 % sec a été obtenu. La présence de dulcitol chez le *Brexia madagascariensis* confirme les affinités de ce genre avec les Célastracées.

([1]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 7, 1925, p. 1009.
([2]) *Biochem. J.*, 50, 1951-1952, p. 310.
([3]) H. PERRIER DE LA BATHIE, *Bull. Soc. Bot. France*, 80, 1933, p. 198; 89, 1942, p. 219.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude de la teneur des vins en méthanol.* Note de MM. **Jean Amiel, Maurice Nortz** et **Jacques Puisais**, présentée par M. Paul Pascal.

Les auteurs ont étudié la teneur en méthanol d'une série de vins provenant de cépages définis et vinifiés par leurs soins dans des conditions analogues.

Il nous a paru particulièrement intéressant de déterminer non pas la teneur en méthanol des vins en général, ces études ayant déjà fait l'objet de nombreux Mémoires originaux, en particulier de Th. von Fellenberg en Suisse (1), de M. Flanzy (2) et Gabriel Bertrand (3) en France et d'œnologues soviétiques (4), mais, de comparer les teneurs des vins fournis par différents cépages « français » et hybrides provenant d'une même région, chacun d'eux ayant été vinifié séparément en 1953 au Laboratoire départemental d'analyses agricoles de la Vienne par l'un des auteurs. Ce Laboratoire possède une installation complète lui permettant de vinifier dans des barils en verre, suivant la technique dite « en vase clos », des raisins prélevés dans le vignoble régional par le personnel du Laboratoire, ce qui permet d'avoir un échantillonnage assurant le maximum de garantie.

Pour ce travail, nous avons utilisé la microméthode colorimétrique d'oxydation permanganique du méthanol en méthanal suivant la technique proposée par P. Jacquin et J. Tavernier (5).

Nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau ci-après.

Ces résultats permettent de confirmer les travaux de Gabriel Bertrand (3) quant à la répartition du méthanol, moins importante dans les vins blancs que dans les vins rouges. Cette règle est suivie pour les produits issus de plants français et hybrides. Nous avons recherché si l'intensité de la coloration des vins rouges était en liaison directe avec la teneur en méthanol et nous avons pu constater que pour les échantillons examinés il n'y avait pas de relation étroite bien que les vins les plus colorés soient en généra les plus riches en méthanol. Nous remarquons que les cépages rouges français étudiés (méthanol pour 100 g d'éthanol : 124 à 206 mg) ont comparativement aux cépages hybrides (164 à 419 mg) une intensité de coloration moyenne, sauf pour le Gros Pinot (cépage rouge à jus blanc). Pour les vins blancs la dispersion des résultats est moins grande (cépages français, 39 à 68 mg et hybrides, 35 à 89 mg). Le Noah hybride américain se classe à part avec 154 mg.

Les chiffres extrêmes nous permettent de constater comme Jacquin et Tavernier (5) que les vins ont des teneurs en méthanol sensiblement moins élevées que les cidres (35 à 419 mg de méthanol pour 100 g d'éthanol pour les vins contre 201 à 874 mg pour les cidres).

Cépages.	Couleur.	Degré alcoolique.	Méthanol (mg/l).	Méthanol en mg pour 100 g d'éthanol.
Gros Pinot	Rouge	13°75	137	124
Malbec	»	12,85	157	152
Rudelin 111-3	»	12,75	170	164
Seibel 1404	»	10,95	168	192
Gamay	»	14,30	220	192
Rudelin 154-7	»	12,40	198	199
Cabernet	»	11,70	193	206
Landot 3 381	»	10,75	189	219
Fauconneau	»	13,75	253	230
Landot 2 283	»	7,40	148	250
Seibel 54-55	»	12,95	264	254
Johanès Seyve 15 875	»	9,30	189	254
Burdin 4 711	»	10,15	213	262
Burdin 4 716 (*a*)	»	10,15	213	262
Burdin 4 716 (*b*)	»	10,10	218	269
Seyve Villard 18 283	»	9,75	210	269
Seibel 8 745	»	11,30	259	286
Seibel 13 666	»	8,70	201	288
Othello	»	9,40	225	299
Seyve Villard 18 315	»	10,80	267	309
Burdin 7 061	Rouge	10°45	263	314
Seibel 7 053	»	11,50	303	330
Seibel 10 878	»	12,70	340	334
Rudelin 227-8	»	12,80	363	354
Seibel 10 878	»	12,70	370	366
Meynieu 3	»	8,30	245	368
Landot 1 660	»	9,00	270	375
Landot 3 474	»	9,40	289	384
Landot 4 465	»	10,50	340	404
Seibel 8 357	»	10,30	333	404
Landot 2 517	»	10,45	351	419
Seibel 11 803	Blanc	12,80	36	35
Sauvignon	»	14,60	46	39
Ravat 6	»	14,70	59	50
Johanès Seyve 14 924	»	9,60	38	50
Semillon	»	12,00	48	50
Vidal 614	»	10,30	41	50
Folle blanche	»	8,20	45	68
Couderc 16	»	8,60	60	87
Vidal 256	»	11,80	94	99
Noah	»	10,75	133	154

(1) *Biochem. Z.*, 85, 1918, p. 45.
(2) *Thèse*, Toulouse, 1934.
(3) G. BERTRAND et SILBERSTEIN, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1281.
(4) FROLOV, BAGREEV et AGABALIANTZ, *Chimie du vin*, 1951, p. 293.
(5) *Ann. Tech. Agr.*, (E), 2, 1953, p. 113-136.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Résistance au froid du mycélium de* Dothichiza populea *Sacc. et Briard et de* Cytospora chrysosperma (*Pers.*) *Fr.* Note de M. **Bernard Taris**, présentée par M. Philibert Guinier.

Certaines données précises sont déjà établies relativement à l'action de la température sur l'évolution des maladies parasitaires des végétaux.

D'une façon à peu près générale, le seuil de développement actif de celles-ci correspond sensiblement à celui à partir duquel la plante-hôte se trouvera elle-même en état de réceptivité, cet état pouvant se trouver aggravé par une baisse thermique qui, sans nuire à l'espèce pathogène, diminue les facteurs physiologiques de résistance de l'hôte.

L'effet des basses températures a été également étudié afin de comprendre les possibilités données à l'organisme parasite de supporter les périodes de froid hivernal ou printanier au cours desquelles la vie parasitaire se trouve très souvent remplacée par une évolution saprophytique. Pour beaucoup d'espèces de champignons Basidiomycètes (charbons, rouilles, etc.) de même que pour certains Ascomycètes (champignons des tavelures du black-rot de la vigne, etc.) l'hivernage constitue à la fois une période de repos et une phase de préparation à des phénomènes biologiques et cytologiques importants qui se traduisent, pour ces espèces, par l'achèvement de la dicaryophase chez les Basidiomycètes, la fertilisation et l'évolution de l'ascogone dans un ascocarpe chez les Sphæriales.

Cependant, on a envisagé aussi, expérimentalement, de rechercher l'effet de certaines températures exceptionnellement basses, susceptibles semble-t-il, de détruire la vitalité des appareils de conservation des organismes pathogènes. Parmi les exemples extrêmes, citons le cas de *Armillariella mellea* (Fr.) Karst. dont le mycélium, soumis pendant 8 jours a une température de —70°, ou pendant 13 h à —183°, a manifesté une survie remarquable (Karcher, 1931). De même Bartram (1916) a établi que des cultures *in vitro* de *Sclerotinia fructicola* (Wint.) Rehm, ne sont pas tuées après un séjour à —32°. De même, Viennot-Bourgin (1945) a pu faire germer des conidies de *Fusicladium* après maintien pendant 8 h consécutives dans une atmosphère amenée progressivement à —40°.

Lorsqu'on fait intervenir des températures plus voisines de celles qui peuvent se réaliser dans la nature, on constate que des organes relativement fragiles résistent parfaitement aux températures basses. C'est le cas des conidies de *Fusicladium dendriticum* (Wallr.) Fck. que Hamilton et Weawer (1943) ont pu conserver intactes par un séjour à —10° pendant 15 mois. Edgerton (1915) a constaté que les urédospores de la rouille brune du blé, *Puccinia triticina* Frikss., conservent leur faculté germinative après avoir subi une température de —10° pendant 260 jours. Par contre,

les sclérotes de *Phymatotrichum omnivorum* (Shear) Dug. sont tués en 24 h par un froid de —13°.

La recherche des caractéristiques biologiques de deux champignons parasites des tiges des Peupliers : *Dothichiza populea* Sacc. et Briard et *Cytospora chrysosperma* (Pers.) Fr. nous ayant montré, pour ces deux espèces, l'existence d'un rythme saisonnier dans la prolifération mycélienne, il nous est apparu nécessaire de préciser quelle pouvait être l'influence des basses températures sur le mycélium.

A cet effet, à partir d'isolements réalisés à l'aide de spores prélevées aux environs de Noyon sur des rameaux de peuplier (*Populus* × *euramericana* cv. « robusta »), présentant des mortifications d'écorce très apparentes et de nombreuses pycnides, et, après avoir obtenu un gazonnement mycélien suffisant, nous avons soumis ce mycélium de *Dothichiza populea* et de *Cytospora chrysosperma* à des températures diverses et pendant des temps variables. Ces mycéliums se développaient en milieu synthétique.

Des lots de tubes renfermant du mycélium en pleine croissance ont — pour chaque espèce — été disposés au contact d'atmosphères à 0°, —11°, —15°, —17°, —25°, —35°, pendant des temps variables : 1 jour, 2 jours, 3 jours, 4 jours, 5 jours et 10 jours.

Les tubes ont été, dans tous les cas, amenés progressivement aux températures dont il vient d'être question et ramenés ensuite, également progressivement, à la température ambiante.

Aussitôt ramené à la température du Laboratoire (18°), le mycélium des deux champignons a été repiqué. *Dans tous les cas*, nous avons obtenu une *reprise parfaite* de la *prolifération mycélienne.* (Croissance journalière de 1 à 3 mm pour le mycélium de *Dothichiza*, et de 10 à 15 mm pour le mycélium de *Cytospora*.)

Des inoculations réalisées ensuite en nature sur *Populus* × *euramericana* cv. « robusta » avec du mycélium ayant subi une température de — 35° ne nous ont pas permis de constater une différence avec les inoculations effectuées à l'aide de mycélium non soumis à l'action du froid.

En conclusion la prolifération mycélienne du *Dothichiza populea* Sacc. et Briard, et du *Cytospora chrysosperma* (Pers.) Fr. n'est pas freinée après un séjour pouvant aller jusqu'à *dix* jours à des températures basses ou très basses (*jusqu'à* —35°).

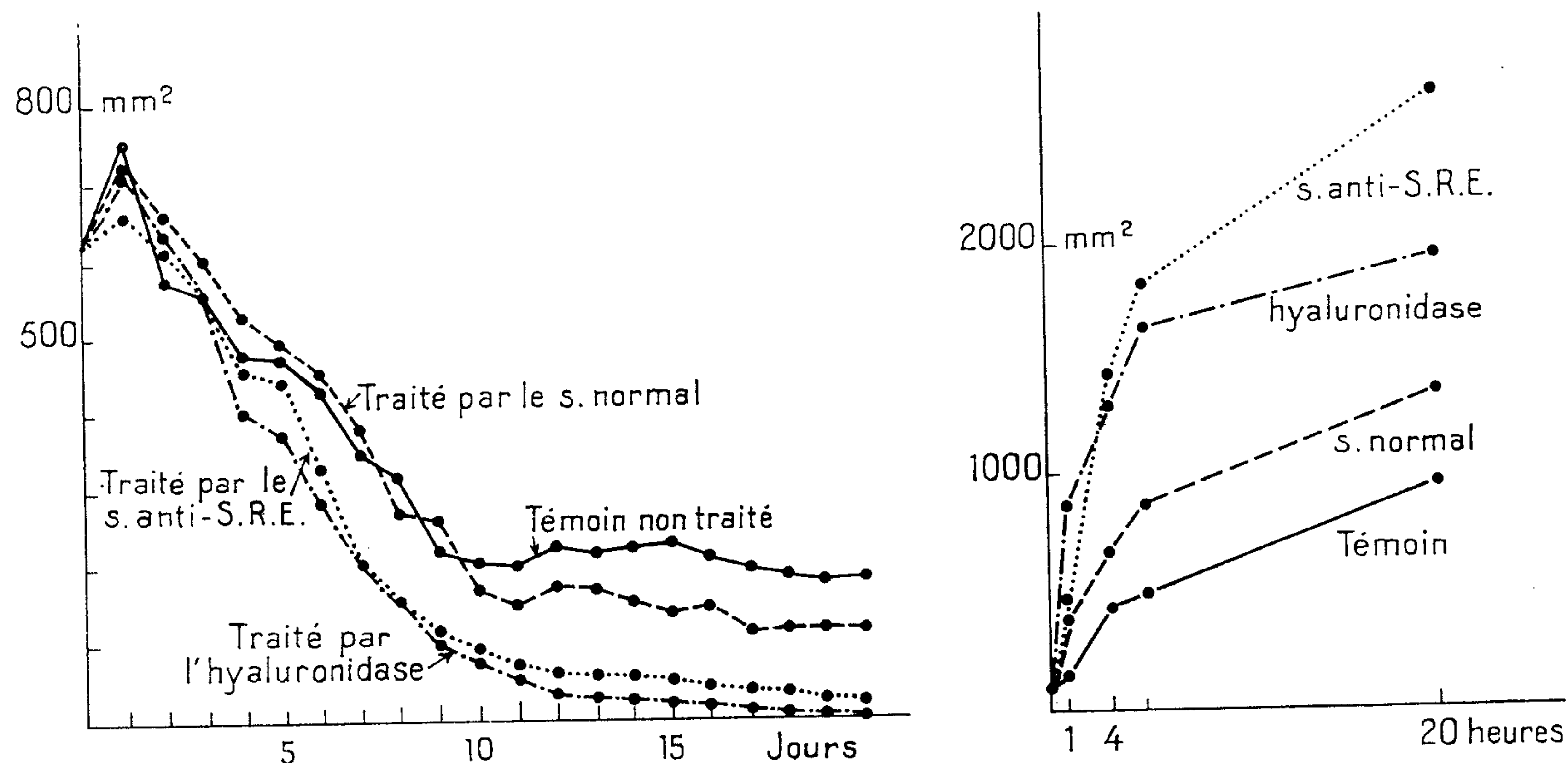
PHYSIOLOGIE. — *Identité des actions générales et locales du sérum antiréticulaire et de l'hyaluronidase.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Muguette Leval**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le sérum antiréticulaire et l'hyaluronidase activent, avec les mêmes modalités, la réparation cutanée et la diffusion intradermique du bleu trypan.

L'expérience met en évidence une identité remarquable entre les actions du sérum antiréticulaire d'une part et de l'hyaluronidase d'autre part.

1. *Cicatrisation des plaies expérimentales.* — Des rats, du même poids (140 g), subissent, dans la région dorso-lombaire, l'ablation d'une rondelle de peau (diamètre : 25 mm). Les animaux sont répartis en quatre groupes : non traités (témoins), traités avec des faibles doses du sérum antiréticulaire pendant les six premiers jours consécutifs à l'opération, traités avec des doses égales de sérum frais de lapin normal, traités avec une solution d'hyaluronidase [1]. La courbe I montre que la vitesse de cicatrisation est augmentée aussi bien par le sérum antiréticulaire que par l'hyaluronidase.

Deux faits rapprochent encore les actions de ces deux agents. D'une part, la dose d'hyaluronidase doit rester modérée comme celle du sérum dont l'excès devient inhibiteur (effet cytotoxique). D'autre part, un effet favorable se manifeste encore si l'animal est traité, non plus après l'opération, mais pendant les six jours qui la précèdent : on observe pour l'une et l'autre de ces deux substances, un effet favorable, sur la cicatrisation, quoique moins marqué qu'avec la technique précédente (traitement postérieur à l'opération).



Courbe I. — Cicatrisation des plaies cutanées expérimentales du Rat. *En ordonnée*, la surface de la cicatrice; *en abscisse*, le temps écoulé depuis l'opération.

Courbe II. — Diffusion intradermique du bleu trypan. *En ordonnée*, la surface occupée par le colorant; *en abscisse*, le temps écoulé depuis l'injection du bleu.

2. *Diffusion intradermique du bleu trypan.* — Nous avons signalé dans une Note précédente [2] l'augmentation de la diffusion intradermique du bleu trypan sous l'effet du sérum antiréticulaire. Or voici une expérience qui montre encore la similitude des effets de l'hyaluronidase et du sérum antiréticulaire.

Par la technique exposée précédemment, on injecte dans le derme du Rat du bleu trypan mélangé soit avec du sérum de lapin normal, soit avec du sérum antiréticulaire, soit avec de l'hyaluronidase (la quantité optimum a été déterminée par essais préalables). La courbe II montre que la vitesse et la surface de diffusion sont augmentées d'une façon comparable par l'un et l'autre de ces agents.

Notons encore deux faits qui rapprochent ces actions. Comme le sérum antiréticulaire, l'hyaluronidase peut exercer une action générale : on peut en effet préparer l'animal pendant les jours antérieurs à l'injection. En injectant du bleu pur, on constate chez les animaux préparés une augmentation de la diffusion, mais moins marquée que quand il s'agit de son mélange direct avec le bleu. D'autre part, un traitement par l'hyaluronidase, pratiqué le lendemain d'une injection de bleu pur, est inopérant. Dans l'un et l'autre cas, on retrouve, chez l'hyaluronidase, les modalités que présente le sérum antiréticulaire.

(*) Séance du 5 mars 1956.

(1) Hyaluronidase extraite du *Staph. aureus*.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1514.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la réserpine sur le testicule et le tractus génital du Rat*. Note de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection de 100 μg de réserpine provoque chez le Rat adulte un léger ralentissement de la spermatogénèse, une forte atrophie de l'interstitiel et une régression de l'épithélium de la vésicule séminale et de la prostate presque aussi marquée qu'après castration. L'action de la réserpine paraît être indirecte et consécutive à une moindre libération des gonadotrophines avec dissociation quantitative des deux principes.

La réserpine, alcaloïde extrait du Rauwolfia Serpentina qui exerce une action sédative sur le système nerveux central supprime le cycle œstral de la Ratte (1) et provoque des modifications régressives de l'ovaire et de l'utérus (2). Ces faits nous ont conduit à examiner l'influence de cet alcaloïde sur le Rat mâle. Nous rapportons ici les résultats d'expériences effectuées sur des animaux intacts et castrés adultes d'un poids moyen de 250-280 g. Les durées de traitement, les doses de réserpine et de propionate de testostérone sont indiquées dans les tableaux I et II qui résument les résultats.

L'aspect et le poids du testicule restent normaux, les vésicules séminales par contre sont gonflées et turgescentes. Du point de vue microscopique on constate un très léger ralentissement de la spermatogénèse, une forte atrophie de l'interstitiel et une involution spectaculaire de l'épithélium

de la vésicule séminale et de la prostate. Malgré le ralentissement de la spermatogénèse, dans 95 % des cas le testicule renferme encore des spermatozoïdes. L'interstitiel est par contre profondément modifié. Les plages sont de volume réduit et les cellules sont petites, pauvres en enclaves.

TABLEAU I.

Rats intacts.

Traitement.	Durée (jours).	Testicule (*). Sp. génèse.	Interstitiel.	Épithélium. Vés. sém.	Prostate.	Degré de réparation (%).
Réserpine (50 μg).......	10	+++	+	Cubique	Cubique	–
» (100 μg).......	15	++	—	Aplati	Aplati	–
» (100 μg).......	18	++	—	»	»	–
Réserpine (100 μg) + testostérone (25 μg)..	18	++	+	Cubique	Cubique	35
Réserpine (100 μg) + testostérone (50 μg)..	18	++	+	Cylindrique	Cylindrique	60

(*) +++, aspect normal; —, forte atrophie.

TABLEAU II.

Rats castrés (sacrifiés 40 jours après l'opération).

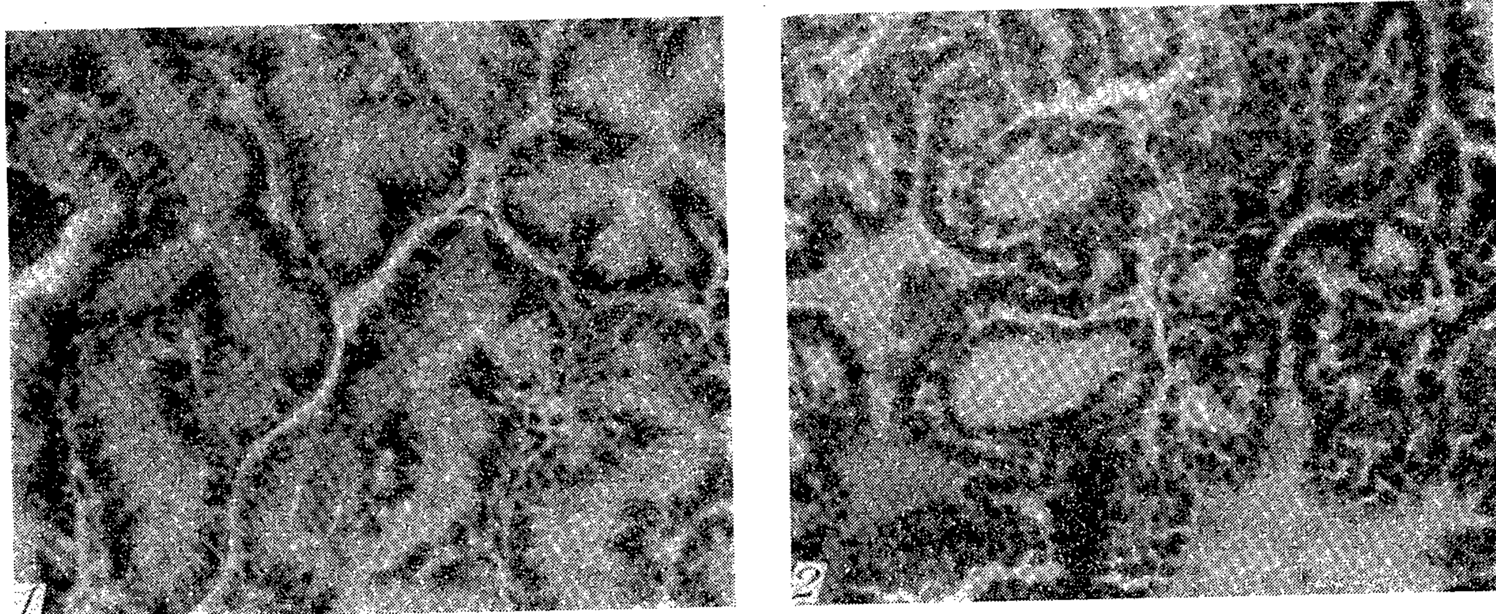
Traitement.	Durée (jours).	Épithélium. Vés. sém.	Prostate.	Degré de réparation (%).
Non traités................................	–	Aplati	Aplati	–
Testostérone (50 μg)....................	15	Cylindrique	Cylindrique	65
» (100 μg)....................	15	»	»	100
Réserpine (100 μg) + testostérone (50 μg)..	15	Cubique	Cubique	40
» (100 μg) + » (100 μg)..	15	Cylindrique	Cylindrique	100

La diminution de l'activité fonctionnelle des cellules interstitielles est attestée par l'aplatissement de l'épithélium de la vésicule séminale et de la prostate dont l'aspect cytologique rappelle celui que l'on observe chez le Rat adulte 3 à 4 semaines après la castration (*fig.* 1). La turgescence, plus ou moins importante, de la vésicule séminale des rats traités par la réserpine ne correspond pas à un maintien de l'activité sécrétrice mais à un défaut d'excrétion par relâchement des fibres musculaires lisses.

Les expériences d'hormonothérapie effectuées sur le Rat intact et castré montrent que pour corriger les modifications régressives des annexes induites par la réserpine il faut pratiquement autant de testostérone que pour réparer les lésions consécutives à la castration. La réserpine ne semble pas modifier la sensibilité des récepteurs sexuels à la testostérone; les modifications observées reflètent la déficience endocrine du testicule.

Sans entrer dans le détail des renseignements fournis par l'étude cytologique de l'antéhypophyse nous sommes enclins à penser que la défi-

cience testiculaire est secondaire à une libération amoindrie des gonadotrophines. Par ailleurs la différence de comportement des éléments ger-



Vésicule séminale : 1. Rat témoin ; 2. Rat traité par la réserpine.

minaux et de l'interstitiel est en faveur d'une dissociation des deux gonadostimulines avec suppression presque totale de la libération du principe stimulant de l'interstitiel (I.C.S.H. de Evans).

(1) L. Mercier-Parot et H. Tuchmann-Duplessis, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1935.
(2) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1233.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le comportement du jaune, mis en évidence par marquage radiographique, dans une expérience de retournement de l'œuf dans l'utérus d'un Oiseau.* Note (*) de MM. **Jean Clavert** et **Pierre Vintemberger**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous apportons, par une méthode de marquage radiographique, une preuve directe, irréfutable, que, même à un stade plus jeune que celui de nos précédentes expériences réalisées chez la Pigeonne, en retournant l'œuf dans l'utérus, nous retournons bien en même temps le jaune... et justifions ainsi les conclusions que nous avons tirées de ces expériences.

Les chalazes étant déjà formées lorsque, dans nos expériences réalisées chez la Pigeonne, nous retournons l'œuf dans l'utérus, il n'est pas douteux, qu'en même temps, nous retournons bien le jaune [*voir* Note précédente (1)]. Nous apportons ici la preuve directe qu'il en est bien ainsi, même lorsqu'on intervient à un stade encore plus précoce que dans les expériences précitées.

Dans celles-ci, les œufs les plus jeunes utilisés étaient parvenus depuis 13 h dans l'utérus. Celui utilisé dans l'expérience que nous allons rapporter

n'y était parvenu que depuis 9 h seulement. A ce stade, les chalazes sont cependant déjà formées, mais le contour de l'œuf est à peine apparent sur les radiographies. C'est pourquoi, de crainte qu'il ne puisse être reconnu en entier sur leurs reproductions, nous l'avons jalonné, sur celles-ci, par quelques petits traits.

Suivant une technique précise, soigneusement établie, que nous décrirons ailleurs, nous avons injecté, sur ce très jeune œuf, en place dans l'utérus, dans l'endroit du jaune que nous avons choisi, une goutte de « Radiosélectan » (substance opaque aux rayons X) teintée de bleu de méthylène. La radiographie, reproduite figure 1, a été prise aussitôt après la réalisation de cette injection faite, dans le jaune, au voisinage du point d'attache de la chalaze du petit bout, alors dirigé vers le cloaque. L'œuf, aussitôt après, a été retourné gros bout avant, puis immédiatement radiographié (*fig.* 2).

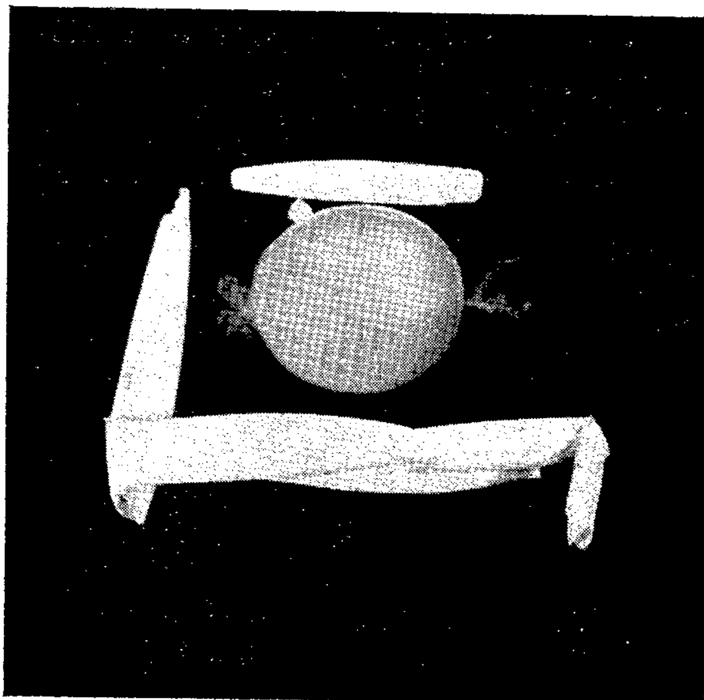
La comparaison des figures 1 et 2 apporte la preuve, irréfutable, que le retournement de l'œuf a bien entraîné celui du jaune ([2]). Elle montre, en effet, que les distances respectives de la marque aux deux extrémités de l'axe de l'œuf n'ont pas varié. L'ouverture de l'œuf nous a permis ensuite de constater que la marque était bien située, dans le jaune, près du point d'attache de la chalaze du petit bout et que notre intervention n'avait pas entraîné la moindre perturbation dans les rapports du jaune avec ses enveloppes. Nous avons réalisé la même expérience sur quatre autres œufs, entre la 11e et la 15e heure de leur séjour dans l'utérus. Chaque fois nous avons fait les mêmes constatations que dans le cas-type que nous venons de rapporter.

Ces faits établissent, sans contestation possible, que le retournement de l'œuf, réalisé dans les conditions de nos expériences faites chez le Pigeon, entraîne bien le retournement du jaune. Ce point étant acquis, on ne peut mettre en doute la légitimité des conclusions que nous avons tirées de ces expériences, d'une part, sur la répercussion qu'elles ont sur l'orientation de l'embryon, d'autre part, sur le stade relativement tardif de la détermination de la symétrie bilatérale chez les Oiseaux.

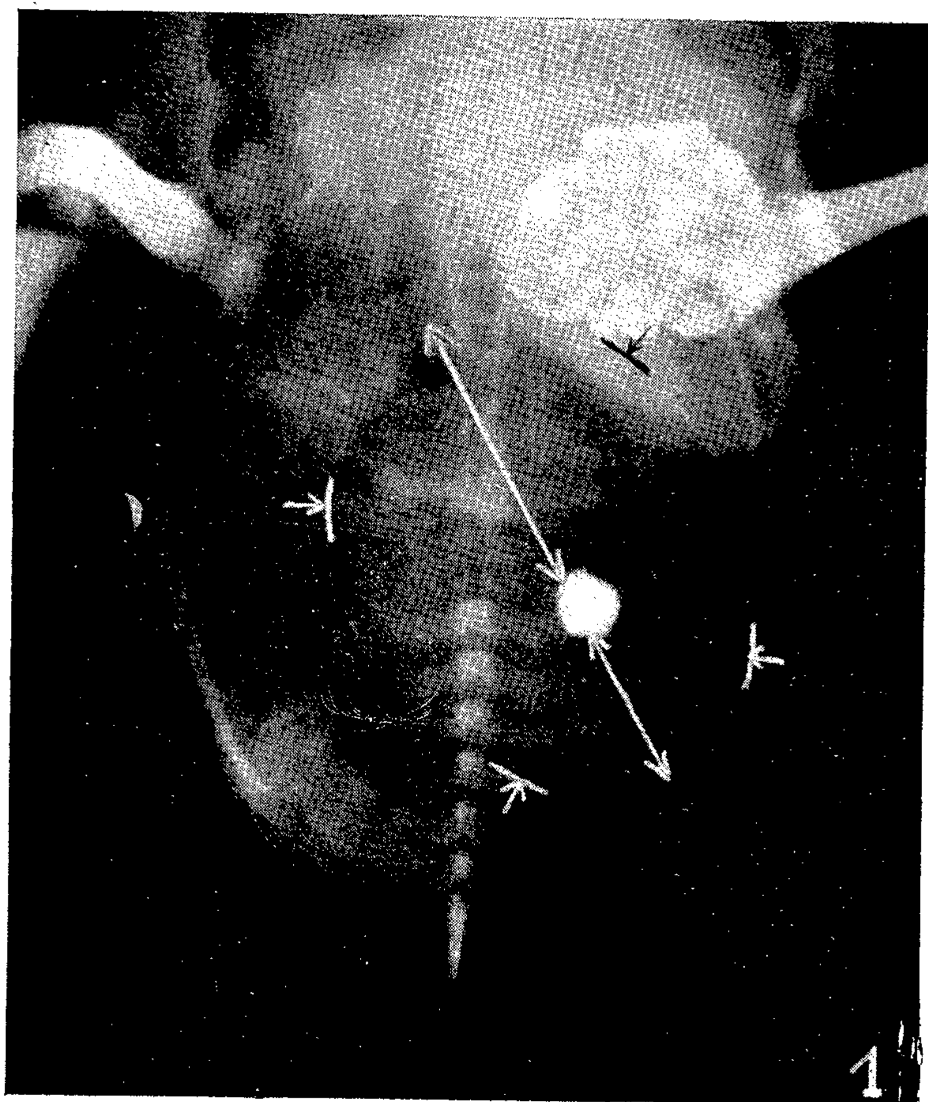
(*) Séance du 12 mars 1956.

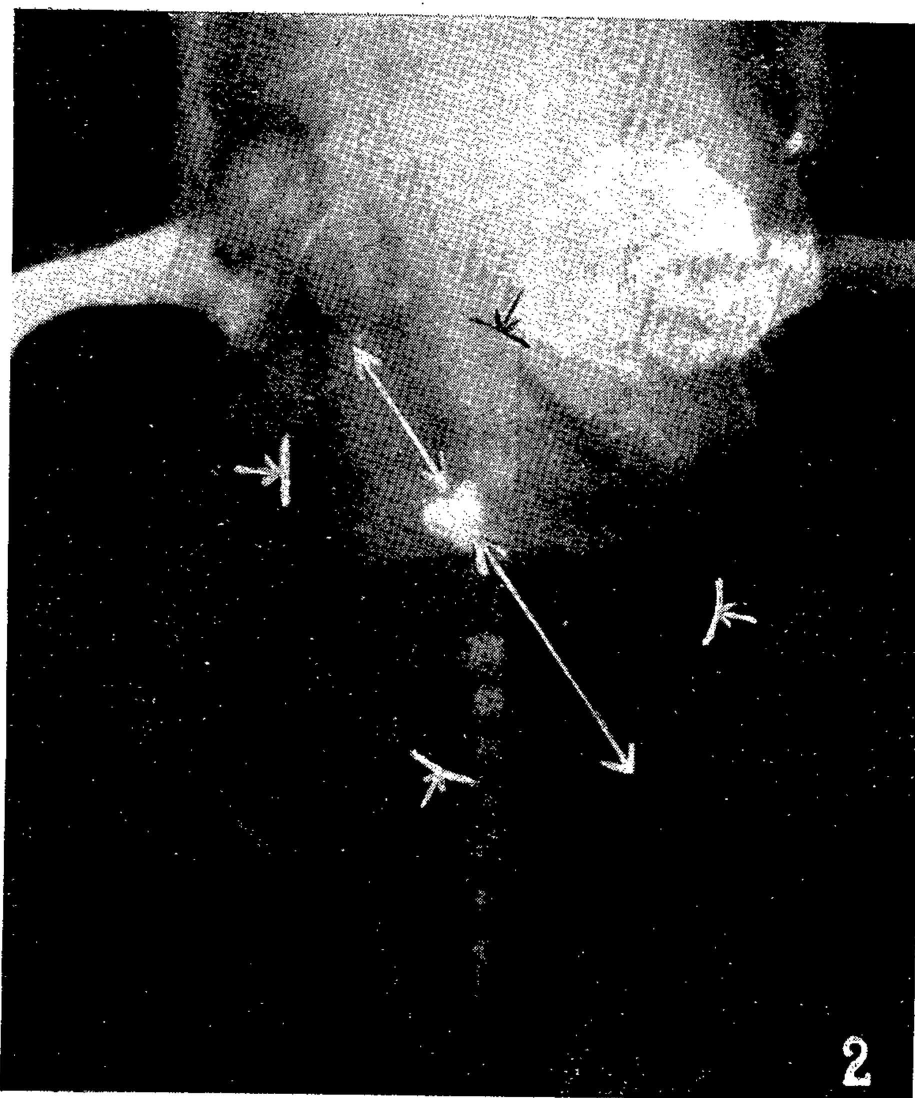
([1]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1523.

([2]) Le contraire serait d'ailleurs surprenant, étant donné la façon dont ces expériences de retournement de l'œuf dans l'utérus sont réalisées. L'oiseau étant maintenu sur le dos, l'utérus s'applique contre sa paroi dorsale et celle-ci constitue le plan d'appui au contact duquel nous faisons exécuter à l'œuf son demi-tour. De ce fait, durant ce déplacement, l'axe de l'œuf tourne dans un plan horizontal. Le jaune, gardant ainsi la même position d'équilibre (germe vers le haut), n'est pas sollicité par la pesanteur. Il n'y a donc aucune raison pour que, même en l'absence des chalazes, il tourne dans ses enveloppes durant notre intervention.



Photographie d'un œuf utérin de Pigeon extrait 13 h après sa pénétration dans l'utérus.
(L'œuf a été ouvert par section de la membrane coquillière, dont les lambeaux encadrent le jaune.)
Elle montre qu'à ce stade, où la formation de la coquille n'a pas encore ou vient seulement de débuter (comme en témoigne l'enroulement sur eux-mêmes des lambeaux de la membrane coquillière), *les chalazes ont déjà atteint leur complet développement.* Elles ne feront dans la suite que s'enrouler davantage.





Deux radiographies successives de la Pigeonne, prises 9 h après la pénétration dans l'utérus de l'œuf dont le jaune vient d'être marqué par injection d'une goutte de « Radiosélectan ». Le contour de l'œuf, peu apparent, est souligné par quatre petits traits. Les grandes flèches, suivant l'axe de l'œuf, indiquent les distances respectives des extrémités de cet axe à la marque.

1. Radio prise aussitôt après le marquage. L'œuf y montre l'orientation typique « petit bout avant » qui est la règle chez le Pigeon.

2. Radio prise moins d'une minute après la précédente, aussitôt après le retournement de l'œuf, qui a amené celui-ci « gros bout avant ».

La comparaison des figures 1 et 2 montre que le retournement de l'œuf a bien entraîné le retournement de la marque et par conséquent celui du jaune.

HISTOLOGIE. — *Caractères histologiques du blastème de régénération tentaculaire chez* Arion rufus. Note de Mme **Monique Chétail**, présentée par M. Louis Fage.

Le blastème de régénération comporte un exoblastème et un endoblastème, qui diffèrent par leur origine, leurs affinités histochimiques et leurs dérivés. Des phénomènes de dégénérescence nerveuse s'observent dans les nerfs anciens.

Les auteurs (1), (2), (3), qui ont étudié précédemment la régénération du tentacule oculaire chez les Gastéropodes pulmonés se sont attachés soit à la description histologique du tentacule régénéré proprement dit, soit à la détermination de l'étendue du territoire de régénération. La formation du blastème n'ayant fait l'objet d'aucun travail jusqu'à ce jour, il nous a paru intéressant d'entreprendre cette étude à l'aide de quelques techniques cytologiques et histochimiques.

Notre expérimentation a porté sur de jeunes limaces soumises à des conditions identiques, auxquelles nous avons fait subir des résections équivalentes, mais non totales, du tentacule oculaire gauche, le droit étant conservé comme témoin. Les pièces ont été fixées par les liquides de Flemming, Regaud, Gendre et Carnoy, puis traitées par la réaction de Feulgen, celle d'Hotchkiss-Mc Manus et par la coloration au vert de méthylepyronine. Dès les premiers prélèvements, on peut distinguer deux parties dans le blastème : un exoblastème et un endoblastème.

L'exoblastème dérive de l'épithélium extérieur et reste indifférent jusqu'au 12e jour suivant l'ablation : rareté du glycogène et des ribonucléines, absence de mitoses. A dater de ce moment, l'exoblastème s'enrichit en ribonucléines et les mitoses commencent à se manifester. Vers le 30e jour, qui coïncide avec la différenciation des organes sensoriels (œil et ganglion olfactif), le taux des ribonucléines et des mitoses atteint son maximum, puis décroît progressivement au fur et à mesure de la différenciation de ces organes; cette différenciation est centripète, les organes les plus distaux étant restaurés en premier lieu. L'exoblastème régénère les dérivés de l'ectoderme : épithélium extérieur, œil et nerf optique, ganglion et nerf olfactif.

L'endoblastème, constitué par des cellules dédifférenciées provenant du tégument et du reste du tentacule, réalise une solution de continuité entre l'exoblastème et la partie tentaculaire non réséquée; il présente une richesse très précoce en glycogène mais à décroissance rapide; on n'observe pas de mitoses dans l'endoblastème dont la teneur en ribonucléines, bien qu'assez importante, n'atteint jamais les proportions remarquables que

nous avons notées dans l'exoblastème. Tout se passe comme s'il y avait action inductrice de l'endoblastème sur l'exoblastème, du moins c'est ce que semble prouver le recrutement rapide et l'enrichissement précoce en glycogène de l'endoblastème contrastant avec l'indifférence prolongée et la basophilie tardive de l'exoblastème. L'endoblastème régénère les dérivés d'origine mésodermique : parties sous-tégumentaires, cellules de Leydig, muscle rétracteur.

D'importantes modifications surviennent dans les nerfs non réséqués. Dès le troisième jour, on peut y déceler des lipides osmiophiles en proportion constamment croissante jusqu'au 40e jour, puis décroissante; ces lipides sont englobés par des cellules macrophages provenant sans doute de la névroglie. Ces faits, non encore décrits chez les Invertébrés, sont comparables aux phénomènes de dégénérescence nerveuse connus chez les Vertébrés.

En conclusion, le blastème de régénération tentaculaire comporte :

— Un exoblastème, caractérisé par une phase de latence. Il dérive de l'épithélium extérieur, s'enrichit tardivement en ribonucléines, se divise par mitoses et régénère les éléments d'origine ectodermique.

— Un endoblastème caractérisé par une activité immédiate. Il dérive du tégument et du reste du tentacule et s'enrichit rapidement en glycogène; on n'y observe pas de mitoses et il régénère les éléments d'origine mésodermique.

La dégénérescence des nerfs anciens s'accompagne d'une production de lipides osmophiles phagocytés par des cellules macrophages.

(1) Konig, *Arch. Mikr. Anat.*, 80, 1915, p. 293.
(2) Nonne, *Arch. Entw. Mech.*, 105, 1925, p. 430.
(3) Abeloos, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 883.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence d'anticorps locaux au niveau de la conjonctive infectée de trachome.* Note de MM. **Paul Giroud** et **Gérard Renoux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au niveau de la conjonctive de trachomateux, on peut mettre en évidence, mais d'une façon inconstante, des anticorps locaux agglutinants des souches situées à côté du groupe de la psittacose; cette affection ne s'accrochant pas sur des sujets correctement nourris, condition essentielle pour la formation d'anticorps constants.

Dans une Note précédente, nous avons rapporté la présence d'anticorps dans le sang d'enfants infectés de trachome à Tozeur (Tunisie) (1). Ils étaient prouvés soit par une technique macroscopique, soit microscopique d'agglutination et par des fixations cinétiques. Sur 10 sérums, les réactions

étaient positives en agglutination surtout trois fois. Elles étaient positives sur les antigènes X 14, V 14 d'une façon très importante. Très fortement une fois sur l'antigène psittacose pulmonaire, 3 fois sur 10 d'une façon légère. La fixation donnait deux résultats positifs sur les trois antigènes X 14, V 14, T 13. Dans les deux cas il s'agissait d'un TR II surinfecté.

Nous avions pu conclure qu'on pouvait mettre en évidence dans le sang de sujets trachomateux en évolution, des anticorps à côté du groupe de la psittacose, traduisant d'une façon indubitable le caractère général de l'infection.

Ces faits étant acquis, nous avons voulu, dans une deuxième série d'expériences, authentifier des anticorps locaux jusqu'à présent méconnus. Nous avons repris une technique que l'un de nous utilisait en 1943 avec M. L. Giroud pour la mise en évidence des anticorps des organes des lapins typhiques infectés expérimentalement. On voyait la montée des anticorps au niveau des ganglions, leur absence dans certains organes comme le cerveau, la rapidité de l'apparition des anticorps anti-rickettsiens dans le sérum (non publié).

Des fragments comparables de conjonctive trachomateuse sont lavés à l'eau physiologique, essorés, broyés à la poudre de verre. On ajoute alors de l'eau distillée pour faire l'extraction des anticorps. Lorsque celle-ci est assurée, une centrifugation rapide permet d'éliminer les tissus. Le liquide doit contenir les anticorps. Pour leur démonstration, des dilutions sont mises en contact à parties égales avec des suspensions de trois antigènes : X 14, V 14 et T 13. On a réalisé ainsi des dilutions au 1 : 24 ou au 1 : 32. Ces mélanges sont laissés en contact de deux façons différentes, dans de petits tubes dont on prélèvera par capillarité une goutte 18 h après une conservation à 19°. Cette goutte, déposée sur lame, est séchée et colorée au Giemsa bouillant. Le contact antigène-anticorps a été fait aussi sur lame conservée en chambre humide dans une boîte de Pétri, à la même température.

Pour cette expérience, nous avons utilisé des prélèvements faits à Tunis par le Docteur Roger Nataf sur des trachomateux. Ces prélèvements avaient été ensuite stockés à —25°. Pour certains, des passages avaient été essayés soit sur œuf soit par voie pulmonaire. Il s'agissait de 4 TR I, de 2 TR I-II, de 4 TR II, de 1 TR II-III, de 2 TR III et d'un non noté. Le plus souvent, ces prélèvements avaient été faits sur des enfants de 8 à 10 ans et dans un cas seulement chez un adulte de 21 ans; 5 sur 14 agglutinent d'une façon importante et pour quelques-uns il n'y a qu'une agglutination macroscopique qui doit correspondre à une floculation de l'antigène. Mais sur les cinq réactions fortement positives, deux sont particulièrement intenses; il s'agit surtout de TR II.

La présence d'anticorps généraux et locaux confirme notre hypothèse qui fait du trachome non seulement une maladie locale mais une maladie générale.

(1) P. Giroud, G. Renoux et F. Malnou, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 207.

A 16 h 15 l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national des Sciences biologiques, la délégation française au **Xe Congrès international d'Entomologie** qui aura lieu à Montréal du 17 au 25 août 1956, est ainsi composée :

MM. **Pierre-Paul Grassé**, Membre de l'Académie, Mlle **Germaine Cousin**, MM. **Bernard Possompes**, **Charles Noirot**, **Georges Le Masne**, **Pierre Maillet**, **Claude Delamare-Deboutteville**, **Lucien Berland**, **Jean-Reynaud Steffan**, **Pierre Viette**, **Claude Dupuis**, **Georges Richard**, **André Ledoux**, **Jean Timon-David**, **Jean-Jacques Bounhiol**, **Roger Husson**, **Pierre Bonnet**, Mme **Nadine Plus**, MM. **Rémy Chauvin**, **Jacques Leconte**, Mlle **Jeanine Pain**, MM. **Pierre Lavie**, **Georges Remaudière**, **Constantin Toumanoff**, **Lucien Bonnemaison**, **Pierre Lepesme**, **Jacques Nègre**, **Renaud Paulian**, **Guy Garnier**, **Roger Varlet**, **Raymond Cavier**, **Joseph Bergerard**.

Sur la proposition de M. **Philibert Guinier**, l'Académie adopte le vœu suivant, concernant la conservation du Massif forestier de Fontainebleau, et qui sera transmis à M. le Ministre des Travaux publics :

« L'Académie des sciences,

« sans s'immiscer dans la discussion des motifs d'ordre technique qui peuvent déterminer le choix de l'itinéraire de l'Autoroute du Sud,

« Considérant

« que la conservation dans son intégrité du Massif forestier de Fontainebleau, champ d'études exceptionnel pour les naturalistes, présente un intérêt scientifique considérable sur lequel elle a déjà attiré l'attention des Pouvoirs publics le 7 février 1955, à l'occasion d'un projet d'établissement militaire qui fut ensuite abandonné,

« qu'à cet égard, de très graves perturbations biologiques peuvent résulter pour l'ensemble de la forêt du tracé actuellement envisagé pour l'Autoroute du Sud et pour sa bretelle de raccordement sur Fontainebleau,

« ÉMET LE VOEU,

« que le projet établi par les Services publics soit modifié de manière que le nouveau tracé contourne par l'Ouest le Massif forestier de Fontainebleau et qu'ainsi celui-ci soit maintenu dans son intégrité. »

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1956.

Les coniques, par HENRI LEBESGUE. Préface de PAUL MONTEL. Paris, Gauthier-Villars, 1955. Nouveau tirage; 1 vol. 25 cm.

Cahiers scientifiques. Fasc. VI. *Principes géométriques d'analyse*. Première partie. *Leçons faites à la Sorbonne*, par GASTON JULIA, recueillies et rédigées par MARCEL BRELOT et RENÉ DE POSSEL. Fasc. XIV. *Leçons sur la représentation conforme des aires multiplement connexes*, par GASTON JULIA. Leçons recueillies et rédigées par GEORGES BOURION et JEAN LERAY. Paris, Gauthier-Villars, 1955. Nouveau tirage; 2 vol. 25 cm.

La médecine française en Algérie, par EDMOND SERGENT, in *Archives de l'Institut Pasteur d'Algérie*. T. XXXIII, n° 3, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Les grands problèmes des sciences. II. *L'interprétation physique de la Mécanique ondulatoire et des théories quantiques*, par PAULETTE FÉVRIER. V. *Structure des micro-objets dans l'interprétation causale de la théorie des quanta*, par JEAN-PIERRE VIGIER. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 2 fasc. 25 cm.

Union géodésique et géophysique internationale. Association internationale de géodésie. Extrait du *Bulletin géodésique*. Nouvelle série. Année 1955, n° 37. *Notices scientifiques*. *An investigation of the geoid in Europe*, by HARRY A. LIEBERMANN. London, Butterworths scientific publications, 1955; 1 fasc. 25 cm.

United Nations regional cartographic conference for Asia and the Far East 15-25 February 1955. Vol. I. *Report of the conference*. New-York, United Nations, 1955; 1 fasc. 27,5 cm.

Brevi cenni sulla propaganda gelsicola e sull' attuale situazione bacologica e serica, par P. LORENZA LOMBARDI. Estratto dalla Rivista *Agricoltura delle Venezie*, 1955. Venezia, Fantoni, 1955 ; 1 fasc. 24 cm.

La razza gialla « TG » selezionata per Ricchezza in seta, par P. LORENZA LOMBARDI. Estratto dalla Rivista *Agricoltura della Venezie*, 1955. Venezia, Fantoni, 1955; 1 fasc. 24 cm.

La peste bovine, par GEORGES CURASSON. Préface de HENRI VALLÉE. Paris, Vigot frères, 1932; 1 vol. 25 cm.

Traité de pathologie exotique vétérinaire et comparée, par GEORGES CURASSON. T. I : *Maladies à ultra-virus*. T. III : *Maladies sporadiques, intoxications, carences. Compléments aux tomes I et II*. Paris, Vigot frères, 1936; 2 vol. 25 cm.

Id. Deuxième édition. T. I : id., T. II : *Maladies microbiennes*. T. III : *Maladies sporadiques, intoxications, carences*. Paris, Vigot frères, 1942; 3 vol. 28,5 cm.

Traité de protozoologie vétérinaire et comparée, par GEORGES CURASSON. T. I : *Trypanosomes* (avec 1 album de 59 figures). T. II, *Spirochètes, Flagellés, Infusoires, Rhizopodes* (avec 1 album de 54 figures). T. III : *Sporozoaires* (avec 1 album de 72 figures). Paris, Vigot frères, 1943; 3 vol. 25 cm.

Maladies infectieuses des animaux domestiques, par GEORGES CURASSON. Paris, Vigot frères, 1946; 2 vol. 24 cm.

Le Chameau et ses maladies (avec 83 figures), par GEORGES CURASSON. Paris, Vigot frères, 1947; 1 vol. 24,5 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 MARS 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu le 25 février 1956, à Jamaïca Plain, Massachusetts, de M. **ELMER DREW MERRILL**, Correspondant pour la Section de Botanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances.

M. **ARNAUD DENJOY** signale la présence de M. **CASIMIR KURATOWSKI**, Président de l'Institut Mathématique de l'Académie des Sciences de la République de Pologne. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur HENRI DEVAUX,

par MM. **JACQUES DUCLAUX** et **RAOUL COMBES**.

HENRI EDGARD DEVAUX, doyen d'âge de notre Compagnie, est mort à Bordeaux le 14 mars dernier à l'âge de 93 ans.

Il était né le 6 juillet 1862, dans un village de Saintonge, à Etaules, d'une famille d'agriculteurs et de marins.

Il fit ses études secondaires au lycée de La Rochelle. Une vocation précoce l'attira vers la physiologie végétale; avant même d'avoir pris contact avec l'enseignement des facultés il publiait, en 1882, sa première Note de Phytophysiologie, *Sur les variations de croissance et de développement des plantes aux différentes heures de la journée*. De 1884 à 1887 il devient boursier près de la Faculté de Médecine de Bordeaux, et fait simultanément des études de Sciences et de Pharmacie. Il vient ensuite passer quatre années à Paris, entre dans le laboratoire de Gaston Bonnier,

à la Sorbonne, et y prépare une thèse de doctorat sur le *Mécanisme des échanges gazeux chez les plantes aquatiques submergées*. Il la soutient en 1889 et il est ensuite admis, en qualité de stagiaire, dans le laboratoire de Philippe van Tieghem, au Muséum, où il continue ses recherches de Physiologie.

En 1891, après un court séjour à la Faculté des Sciences de Dijon, il est désigné pour occuper la maîtrise de conférences de Botanique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Quinze ans plus tard est créée dans cette faculté la première chaire française de Physiologie végétale; Henri Devaux en est nommé titulaire. Il devait conserver ces fonctions jusqu'à sa retraite, en 1932. Depuis cette époque, déchargé des tâches d'enseignement, il s'est donné un peu plus complètement à ses travaux de recherche et les a poursuivis jusqu'à la fin de sa vie. Il y a six ans, un accident grave, une fracture du col du fémur, lui interdit l'accès du laboratoire que la Faculté avait laissé à sa disposition, mais grâce à l'inépuisable dévouement de sa collaboratrice technique, Mlle Henriette Lafon, son activité scientifique put être maintenue, et le 4 janvier dernier, il envoyait encore à l'Académie une Note relative au développement comparé des deux embryons que contient le sac embryonnaire des Angiospermes.

Au cours de sa carrière de chercheur, Devaux s'est trouvé, à plusieurs reprises, en présence de problèmes de Physique qui lui parurent revêtir une importance si considérable pour la compréhension des faits physiologiques auxquels ils se rapportaient, qu'il jugea indispensable de tenter de les résoudre lui-même, quoique naturaliste, et dans certains cas, ses incursions dans le domaine de la Physique ou de la Chimie physique furent si heureuses que cette partie de son œuvre apparaît aussi riche que celle relative à la Physiologie.

Parmi ses travaux nettement physiologiques il y a lieu de mentionner en premier lieu ceux relatifs au mouvement des gaz chez les végétaux. Commencés avec sa thèse de doctorat, en 1889, ils le retinrent pendant 11 ans, jusqu'en 1900.

Dans son étude sur le mécanisme des échanges gazeux chez les plantes aquatiques submergées, il démontre que l'oxygène et les autres gaz qui transitent à travers les tissus végétaux se trouvent à l'état dissous dans les territoires cellulaires, à peu près à la même pression moléculaire que dans le milieu extérieur, et qu'ils y cheminent comme à travers une lame d'eau.

Les recherches qu'il fit plus tard sur les déplacements des gaz dans les tissus massifs de certaines espèces, fruits, tubercules, le conduisirent à conclure que dans ces tissus les échanges gazeux avec l'extérieur se font suivant deux types distincts, par effusion et par dialyse. L'étude des tiges ligneuses lui permet d'établir l'existence dans ces organes de deux

sortes d'atmosphères internes, celle des méats intercellulaires, qui se renouvelle directement vers l'extérieur par effusion et par osmose, et celle des vaisseaux, qui se renouvelle dans la première, et uniquement par osmose.

Cette partie de ses recherches devait le conduire à une étude des voies d'entrée et de sortie des gaz et des vapeurs. Après plusieurs Notes s'échelonnant de 1891 à 1898, il publie en 1900 un important travail sur l'origine, la différenciation, la structure, l'accroissement et le rôle physiologique des lenticelles, appareils qui représentent l'une de ces voies.

En 1896 une observation accidentelle d'empoisonnement de plantes aquatiques par l'eau l'engage dans des recherches ressortissant à la Chimie physique. Il constate que des plantes croissant dans l'eau ordinaire ayant circulé à l'intérieur de conduites en plomb présentent des signes d'intoxication. L'eau qui provoque ces effets toxiques ne renferme cependant que des quantités infimes de plomb, 3 dix-millionièmes. Les essais expérimentaux qu'il entreprend lui montrent que les tissus des plantes en culture manifestent une extraordinaire affinité pour le plomb; ils absorbent et fixent, de façon presque instantanée, les moindres traces de métal qui parviennent à leur contact, et ils accumulent ce dernier à des concentrations très supérieures à celles auxquelles il se trouve dans le milieu ambiant. Il s'agissait d'un phénomène, encore mal connu à cette époque, auquel on devait plus tard donner le nom d'adsorption. Au cours de nombreuses expériences entreprises dans la suite, il en précise les diverses caractéristiques et le rôle dans la nutrition minérale des végétaux. Il établit que parmi les constituants de la cellule, ce sont les colloïdes de la membrane, et plus particulièrement la pectose, qui interviennent les premiers dans la fixation des métaux, ensuite viennent les colloïdes nucléaires, et plus tard ceux du protoplasma. Il constate d'autre part que c'est l'ion métallique qui est capté par les colloïdes et non la molécule du sel utilisé; tout les métaux ayant une basicité sensible peuvent être fixés, ainsi que certains métaux lourds. Autre constatation importante : les ions déjà fixés par les tissus sont indéplaçables par l'eau pure, mais ils peuvent par contre être facilement chassés par d'autres ions et remplacés par ces derniers.

En 1916 Devaux étudie plus particulièrement les aspects physiologiques de la question; il établit l'existence d'un véritable coefficient de partage entre la plante et la solution minérale lorsque celle-ci est présentée à divers degrés de concentration, et il en montre les conséquences importantes dans les échanges minéraux des plantes avec le milieu.

Parmi les nombreux autres travaux de Phytophysiologie de Devaux mentionnons ceux relatifs aux actions du vent, de la pesanteur et de l'humidité sur la croissance des végétaux, ses observations sur la flore des hautes montagnes, sur l'accroissement continu des tissus vivants

situés à l'extérieur du cambium, sur le buissonnement des plantes, et ses recherches relatives aux sécrétions oléorésineuses du Pin maritime.

Il s'est également livré à des travaux de Botanique appliquée; pendant plusieurs années sur, la demande de la Direction des Chemins de fer de l'État, il a étudié les causes des altérations des bois d'œuvre et expérimenté en vue de perfectionner les techniques d'injection et de conservation de ces bois. Au cours de la guerre de 1914, il s'est intéressé à l'amélioration de la culture des céréales.

Constatant que la connaissance des phénomènes de Physique moléculaire devient de plus en plus nécessaire à ceux qui s'occupent de Physiologie, en 1903 Henri Devaux porte son attention sur les couches minces telles que celles que forme l'huile à la surface de l'eau. Pendant quelques années il laisse un peu en sommeil ses recherches de Physiologie et devient physicien.

Il était connu depuis bien longtemps que de petits morceaux de camphre jetés sur l'eau étaient animés d'un mouvement de trépidation qui ne cessait qu'après leur évaporation complète. En 1890 un grand physicien anglais, le premier lord Rayleigh, avait montré qu'il suffisait, pour arrêter ce mouvement, de verser sur l'eau une couche d'huile d'une minceur presque incroyable : 500 couches de cette nature, superposées, n'auraient représenté qu'une épaisseur de 1/1000e de millimètre. Simultanément Agnès Pockels avait fait sur ces couches de très intéressantes expériences, mais son travail n'avait pas attiré l'attention, et elle-même notait quelques années plus tard que les physiciens de Göttingen ne lui en avaient accordé aucune. Aussi les progrès avaient-ils été nuls pendant 12 ans.

C'est à ce moment qu'est intervenu Henri Devaux, dont la première publication est de novembre 1903. Cette époque est celle du réveil de l'atomisme. Les couches minces superficielles sont une des manifestations les plus convaincantes de la réalité des atomes, et déjà en 1890 lord Rayleigh donnait comme but essentiel à son travail la mesure de leurs dimensions. Aussi les études de Henri Devaux trouvèrent-elles rapidement un accueil favorable, et en 1912 il se plaisait à reconnaître l'appui dont avait bénéficié un botaniste auprès de physiciens éminents, parmi lesquels il faut citer notre confrère Marcel Brillouin. Sa réputation s'étendait en même temps à l'étranger, et en 1912 la Smithsonian Institution de Washington publiait une traduction anglaise d'un de ses Mémoires.

Depuis 50 ans l'étude des couches minces s'est tellement développée qu'elle constitue maintenant un chapitre de la Physique, avec de nombreuses applications à d'autres sciences comme la Biologie. Dans le monde entier, des laboratoires, ou même des instituts lui sont consacrés. Personne ne conteste que Henri Devaux ait été l'apôtre de la nouvelle doctrine. Il ne l'a jamais perdue de vue pendant un demi-siècle et les *Comptes rendus* de 1953 ont encore publié une de ses Notes.

Un chercheur isolé ne peut pas grand chose contre la foule de ses imitateurs, et il est bien certain que sur plusieurs points Henri Devaux a été dépassé comme il avait lui-même dépassé ses prédécesseurs. Mais on se tromperait beaucoup si l'on pensait qu'il n'y ait plus rien à prendre dans son œuvre. Elle a toujours été marquée du signe de l'originalité; il faisait des expériences que personne ne songeait à faire, et son œuvre donne beaucoup à penser. La simplicité des moyens étonne; tout un chapitre de la Physique moléculaire a été créé avec des cuvettes photographiques, quelques gouttes d'huile, des feuilles de papier et de la poudre de talc. A cet égard son œuvre rappelle celle d'Augustin Fresnel.

L'un des sujets qui l'ont le plus intéressé, étant un aspect du problème général des lames minces, est celui de la propriété qu'il a appelée la mouillabilité. Il est d'observation courante que certaines substances sont mouillées par l'eau et d'autres non; Henri Devaux a étudié cette différence de mouillabilité et y a découvert un des réactifs les plus sensibles des affinités moléculaires et de l'orientation des molécules.

L'Académie des Sciences a attribué à Henri Devaux, en 1931, le prix Saintour. Elle l'a accueilli en 1933 parmi ses correspondants, et l'a élu membre non résidant le 1er juillet 1946.

Un juste hommage lui a été rendu en juin et juillet 1941, au cours du symposium tenu en son honneur à Bordeaux à l'occasion de son jubilé scientifique; des savants y sont venus de toutes parts pour lui dire la très haute estime dans laquelle il était tenu. Depuis, ses forces physiques avaient baissé, mais non son ardeur ni son enthousiasme pour les causes justes, dont la science n'était qu'une.

Atteint par les deuils les plus cruels, ayant vu disparaître tragiquement, en 1936, son fils Joseph dans la catastrophe du *Pourquoi-Pas?*, puis en 1939 sa fille Marguerite, et plus tard sa femme, il trouvait une consolation dans sa foi ardente, dans un irréductible idéalisme et dans sa juste conviction de n'avoir partout que des amis.

A ses enfants, M. Pierre Devaux et Mme Devaux-Morin, ainsi qu'à leur famille, l'Académie des Sciences adresse ses sincères condoléances et l'expression de sa profonde sympathie.

HYDRAULIQUE. — *Comparaison entre chambres d'équilibre déversantes et cheminées à étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Les chambres déversantes à faible section sont souvent plus intéressantes que les cheminées à étranglement, pour les manœuvres de fermeture.

Dans un travail récent (1), nous avons mis en évidence le fait que, dans une cheminée à étranglement optimum, la contre-pression moyenne, pendant la

première montée du plan d'eau consécutive à une fermeture complète instantanée du débit maximum Q_0, est inférieure à la contre-pression maximum intervenant au début et à la fin de cette montée : cet effet est d'autant plus accentué que la perte de charge relative p_0 dans le canal d'amenée est plus forte.

Or, en effectuant le projet de divers ouvrages, nous avions eu l'occasion de constater parfois que le volume utile se trouvait diminué lorsqu'on substituait une chambre déversante à une cheminée à étranglement.

Le rapprochement de ces deux résultats, dont le premier permet d'interpréter le second, nous a incité à établir une comparaison précise entre les deux types d'ouvrages.

Pour obtenir des valeurs comparables, nous admettons, dans les deux cas, pour une même perte de charge P_0, une même contre-pression Z_m dans le canal d'amenée. D'autre part, nous assimilons le déversoir à un seuil de longueur infinie, arasé à la cote Z_m.

Soit F la section de la chambre à étranglement optimum, F' celle de la cheminée déversante, Ω_d le volume déversé, L, f la longueur et la section du canal d'amenée, W_0, W_1 les vitesses dans celui-ci pour le débit Q_0 et à l'instant où débute le déversement, nous avons montré, dans un travail antérieur ([1]), que l'on a

$$\Omega_d = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{P_0}\,\text{Log}\left[1 + \frac{P_0}{Z_m}\,\frac{W_1^2}{W_0^2}\right]. \tag{1}$$

Soit λ le rapport des sections F' et F

$$\lambda = \frac{F'}{F}, \qquad \text{avec} \quad 0 \leqq \lambda \leqq 1. \tag{2}$$

Les volumes utiles Ω de la cheminée déversante et Ω_1 de la chambre à étranglement sont respectivement :

$$\Omega = F'(P_0 + Z_m) + \Omega_d,$$
$$\Omega_1 = F\,(P_0 + Z_m)$$

de telle sorte qu'on a

$$\begin{cases} \dfrac{1}{K} = \dfrac{\Omega}{\Omega_1} = \dfrac{F'}{F} + \dfrac{W_0^2}{2g}\,\dfrac{Lf}{FP_0(P_0+Z_m)}\,\text{Log}\left[1 + \dfrac{P_0}{Z_m}\,\dfrac{W_1^2}{W_0^2}\right], \\ \dfrac{1}{K} = \lambda + \dfrac{1}{2p_0(p_0+z_m)}\,\text{Log}\left[1 + \dfrac{p_0}{z_m}\,w_1^2\right]. \end{cases} \tag{3}$$

Dans cette dernière expression, les grandeurs relatives sont rapportées à la chambre à étranglement.

Par ailleurs, pour la cheminée déversante, on a, comme nous l'avons montré ([2])

$$w_1'^2 = \frac{1}{2p_0'^2}\left[1 - 2p_0'\,z_m' - e^{-2p_0'(p_0'+z_m')}\right].$$

On en déduit, en remarquant que

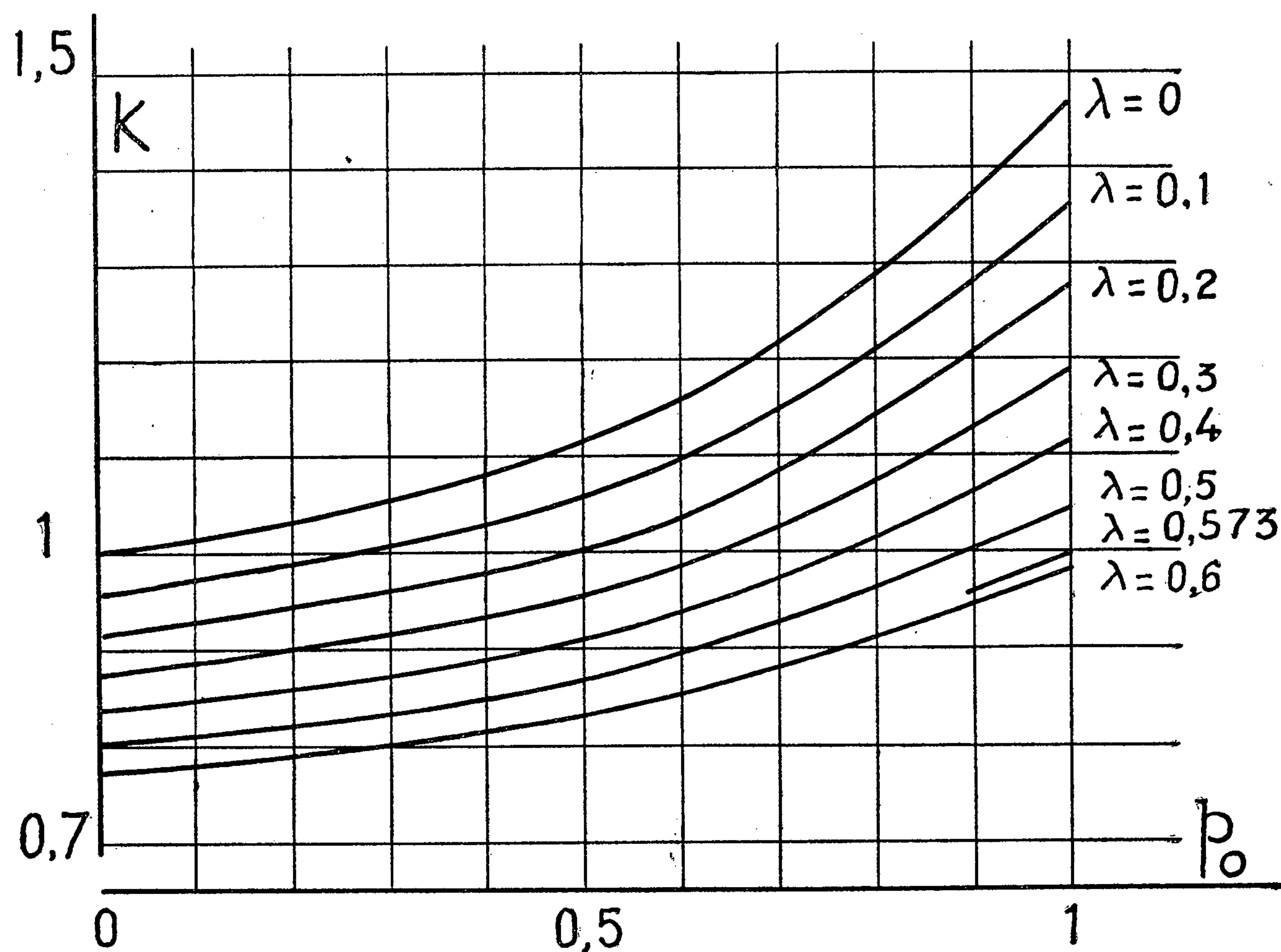
$$Z_\star^2 = \lambda Z_\star'^2, \qquad w_1^2 = \frac{W_1^2}{W_0^2} = w_1'^2,$$

(4) $$w_1^2 = \frac{1}{2\lambda p_0^2}\left[1 - 2\lambda p_0 z_m - e^{-2\lambda p_0(p_0+z_m)}\right].$$

Les relations (3) et (4) donnent K en fonction de λ et p_0 : une remarque concerne toutefois le cas de p_0 nul, pour lequel (3) et (4) se présentent sous des formes indéterminées dont les limites ont pour valeur

$$w_1 = \sqrt{1 - \lambda z_m^2} \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{K} = \lambda + \frac{w_1^2}{2 z_m^2} = \lambda + \frac{1 - \lambda z_m^2}{2 z_m^2}.$$

Nous avons établi les courbes donnant K en fonction de p_0, pour diverses valeurs de λ : comme on le voit sur la figure, dans la limite généralement utilisée des valeurs de p_0, comprises entre 0 et 1 :



1° Pour $\lambda = 0$ on a constamment $K > 1$ et la cheminée déversante est plus économique que la chambre à étranglement.

2° Pour $\lambda \geqq 0{,}573$ le résultat est inverse.

3° Pour $0 < \lambda < 0{,}573$ la solution la plus économique dépend de la valeur de p_0 : les faibles valeur de p_0 donnent l'avantage à la chambre à étranglement optimum et les fortes valeurs de p_0 mettent en évidence l'économie de la cheminée déversante.

Il convient, d'autre part, d'observer les points suivants :

1° L'hypothèse d'un seuil déversant de longueur infinie est favorable à la cheminée déversante.

2° Inversement, dans le cas de la chambre à étranglement, les manœuvres de fermeture d'une certaine durée majorent la montée du plan d'eau, comme nous l'avons montré (³); de même, pour $p_0 > 0{,}5$ les manœuvres partielles provoquent des montées supérieures à celle qu'engendre la fermeture du débit total Q_0. Rien de tel n'existe pour les cheminées déversantes.

3° La comparaison ne concerne que les fermetures : dans chaque cas particulier, l'étude des conditions relatives aux manœuvres d'ouverture permet de choisir, en définitive, entre les deux catégories d'ouvrages.

(*) Séance du 19 mars 1955.

(¹) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1009 et **242**, 1956, p. 309.

(²) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 338.

(³) *Comptes rendus*, **230**, 1950 p. 1932.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 4 avril au lieu du lundi 2.

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie du tome I de son *Nouveau Traité de chimie minérale*, rédigé avec la collaboration de MM. **Georges Bouissières**, **Moïse Haissinsky**, **Guy Pannetier** et **Rodolphe Viallard**. L'Ouvrage total comportera 19 volumes; le tome X paraîtra en juin; les tomes III, IV, XVIII sont à l'impression,

M. **P. Fallot** fait hommage des Ouvrages suivants au nom du Service géologique du Maroc, dont il est le Conseiller scientifique :

Notes et Mémoires :

— n° 93, 1954 : *Les invertébrés fossiles des phosphates marocains*, par Henri Salvan; tome II, *Paléontologie*,

— n° 114, 1954 : *Reconnaissance géologique dans les Hammadas des confins algéro-marocains des sud*, par René Lavocat,

— n° 118, 1954 : *Les poissons crétacés du Jebel Tselfat* (Maroc), par Camille Arambourg,

— n°s 121 et 122, 1954 : *Notes du Service géologique du Maroc*, t. IX et X.

— n° 124, 1955 : *Étude paléontologique des vertébrés du Jurassique d'El Mers* (Moyen Atlas), par Albert F. de Lapparent.

Travaux de l'Institut scientifique chérifien :

— Série géologique et géophysique, n° 3, 1955 : *Recherches géologiques à Mechrâ Benâbbou*, par Marcel Gigout,

— *Carte géologique au 1/200 000ᵉ, de la Mesta entre Mechrâ Benâbbou et Safi,* par MARCEL GIGOUT.

M. **CHARLES POISSON** fait hommage à l'Académie d'un travail polycopié : *Le Tremblement de terre du 10 novembre 1955, à Madagascar et ses particularités remarquables.*

CORRESPONDANCE.

M. **EHRARD SCHMIDT**, élu Correspondant pour la Section de Géométrie, adresse des remercîments à l'Académie.

MM. **FRANÇOIS DE GAUDART D'ALLAINES** et **PAUL FUNCK-BRENTANO** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place de Membre de la Section de Médecine, vacante par la mort de M. *René Leriche.*

THE PHYSICS DEPARTMENT OF MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY adresse des condoléances à l'occasion de la mort de Mme *Frédéric Joliot-Curie.*

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Infantile Genetic Agranulocytosis (Agranulocytosis infantilis hereditaria). A new Recessive Lethal Disease in Man,* by ROLF KOTSMANN ;

2° JULES DEJARDIN. *Recherches rétrospectives sur l'art de la distillation ;*

3° 1824-1924, *Centenaire de l'Alcoomètre et de l'Alambic de Gay-Lussac. Leur évolution,* par JULES DEJARDIN ;

4° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte.* Série A, nº 218. Série D, nºˢ 39 et 40.

5° *Académie des sciences de l'U. R. S. S., Filiale de l'Oural,* Sverdlovsk, *Fizika metallov i metallovédénie,* tome I, 1955.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur un problème d'approximation diophantienne.* Note (*) de M. **ROGER DESCOMBES**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

A l'aide d'un algorithme analogue à celui des fractions continues, l'auteur étudie dans cette Note la limite supérieure $c(\xi, \eta)$ de $1/(v\,|\,v\xi - u - \eta\,|)$ (u, v entiers, $v > 0$) où ξ est irrationnel et η réel quelconque.

Soit ξ un nombre réel irrationnel et η un nombre réel quelconque. Pour

l'étude de l'ensemble des valeurs de

$$c(\xi, \eta) = \overline{\lim_{u, v}} \frac{1}{v\,|v\xi - u - \eta|} \qquad (u, v \text{ entiers quelconques, } v > 0)$$

un algorithme, dont l'idée est due à M. J. W. S. Cassels [1], rend des services analogues à ceux que fournit l'algorithme des fractions continues pour l'étude de

$$c(\xi) = \overline{\lim_{p, q}} \frac{1}{|q(q\xi - p)|} \qquad (p, q \text{ entiers quelconques, } q \neq 0) \quad [2].$$

Soit $\xi = (a_0, a_1, \ldots, a_n, \ldots)$ le développement de ξ en fraction continue, p_n/q_n la $n^{\text{ième}}$ réduite, avec $p_0/q_0 = a_0$ et aussi $p_{-1} = 1$, $q_{-1} = 0$, d'où

$$p_{n+1} = a_{n+1}p_n + p_{n-1}, \qquad q_{n+1} = a_{n+1}q_n + q_{n-1}.$$

Si l'on pose $\varepsilon_n = q_n\xi - p_n$ et $\rho_n = v_n\xi - u_n - \eta$, l'article cité de M. Cassels établit l'existence et l'unicité pour tout $n \geq 0$, d'un couple d'entiers (u_n, v_n) tels que

ou bien

$$(\mathrm{A}_n) \qquad 0 < v_n \leq q_n, \qquad \text{avec} \quad 0 < \frac{\rho_n}{-\varepsilon_{n-1}} < 1,$$

ou bien

$$(\mathrm{B}_n) \qquad q_n < v_n \leq q_n + q_{n-1}, \qquad \text{avec} \quad 0 < \frac{\rho_n}{\varepsilon_n} < 1,$$

pourvu que η ne soit pas de la forme $\eta = \mathrm{M}\xi + \mathrm{N}$, avec M et N entiers.

En fait, l'ensemble des couples (u_n, v_n), joint à l'ensemble des $u'_n = u_n + p_{n-1}$, $v'_n = v_n + q_{n-1}$ joue, pour le calcul de $c(\xi, \eta)$, le rôle des couples (p_n, q_n) pour le calcul de $c(\xi)$, c'est-à-dire qu'on a

$$\frac{1}{c(\xi, \eta)} = \underline{\lim_{n}} \inf [v_n\,|v_n\xi - u_n - \eta|,\ v'_n\,|v'_n\xi - u'_n - \eta|].$$

En posant

$$x_{n+1} = -\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{n-1}}, \qquad y_{n+1} = -\frac{q_n}{q_{n-1}}, \qquad z_{n+1} = -\frac{\rho_n}{\varepsilon_n}, \qquad t_{n+1} = \frac{v_n}{q_n}$$

l'algorithme des fractions continues permet le calcul de x_n et y_n à partir de $x_0 = \xi$, $y_1 = 0$ par les formules de récurrence

$$(1) \qquad x_n - a_n = \frac{1}{x_{n+1}}, \qquad y_n - a_n = \frac{1}{y_{n+1}}, \qquad a_n = [x_n] \quad [3];$$

z_n et t_n sont obtenus à partir de $z_0 = \eta$ et $t_1 = 1$ par les formules de récurrence

$$(2) \qquad x_n - z_n - b_n = \frac{z_{n+1}}{x_{n+1}}, \qquad y_n - t_n - b_n = \frac{t_{n+1}}{y_{n+1}}, \qquad b_n = [x_n - z_n]$$

ou

$$(3) \qquad 1 - z_n = \frac{z_{n+1}}{x_{n+1}}, \qquad 1 - t_n = \frac{t_{n+1}}{y_{n+1}} \qquad (b_n \text{ non défini}).$$

Les formules (2) sont valables pour $n=0$ (moins celle qui contient les lettres y et t) et pour $n=1$; au rang $n \geqq 2$, elles sont valables si, au rang $n-1$, les formules (2) sont valables avec $b_{n-1} < a_{n-1}$ ou si les formules (3) sont valables, ce qui revient à dire que (A_{n-1}) est valable. Les formules (3) sont valables au rang $n \geqq 2$ si, au rang $n-1$, les formules (2) sont valables avec $b_{n-1} = a_{n-1}$, ou, ce qui revient au même, si (B_{n-1}) est valable. Ces formules entraînent en outre, pour $n \geqq 1$

$$(4) \qquad 0 < z_n < x_n \quad \text{et} \quad 0 \leqq b_n \leqq a_n \quad (\text{si } b_n \text{ est défini}),$$

ce qui assure que les cas envisagés pour le passage du rang n au rang $n+1$ sont les seuls possibles.

Soit $\mathcal{A}$ l'algorithme qui consiste dans les formules (1), (2) et (3) avec le mode d'emploi décrit ci-dessus; il permet le calcul de la suite des couples (x_n, z_n), des entiers a_n, et de ceux des entiers b_n qui sont définis, à partir de $x_0 = \xi$ et $z_0 = \eta$; il permet ensuite le calcul des rationnels y_n, t_n à partir de $y_1 = 0$ et $t_1 = 1$.

Si l'on applique formellement cet algorithme à un couple (ξ, η) où $\eta = M\xi + N$ (M, N entiers), aucune difficulté ne se présente pour $M \leqq 0$, les inégalités (4) étant valables; en outre, pour n assez grand, on a $b_n = a_n - 1$. Dans le cas $M > 0$, il existe un indice $n_0 \geqq 1$ pour lequel on a $z_{n_0} = 0$, les indices $n < n_0$ donnant lieu aux inégalités (4). Pour $n > n_0$ on convient alors que les formules (2) sont seules valables, avec $z_n = z_{n+1} = 1$, $b_n = a_n - 1$ et $\lim_{n \to +\infty} t_n = 1$, moyennant quoi les inégalités (4) restent valables sauf pour $n = n_0$. Réciproquement, si, dans l'application de $\mathcal{A}$ à un couple (ξ, η) les formules (3) cessent d'intervenir à partir d'un certain rang, et si $b_n = a_n - 1$ pour n assez grand, η est de la forme $M\xi + N$ avec M et N entiers. Enfin, avec ces conventions, on a, dans ce cas, $v_n = q_n + M$ pour n assez grand ce qui entraîne

$$c(\xi, \eta) = c(\xi, 0) = c(\xi) = \overline{\lim_{n \to +\infty}} \frac{1}{v_n \,|\, v_n \xi - u_n - \eta \,|}$$

sans que l'intervention des couples u'_n, v'_n soit nécessaire.

De la définition de x_{n+1}, y_{n+1}, z_{n+1}, t_{n+1} et de la relation $|\varepsilon_n q_{n-1} - \varepsilon_{n-1} q_n| = 1$ on tire

$$v_n \,|\, v_n \xi - u_n - \eta \,| = \frac{z_{n+1} t_{n+1}}{x_{n+1} - y_{n+1}}, \qquad v'_n \,|\, v'_n \xi - u'_n - \eta \,| = \frac{(x_{n+1} - z_{n+1})(t_{n+1} - y_{n+1})}{x_{n+1} - y_{+n1}},$$

d'où

$$c(\xi, \eta) = \overline{\lim_{n \to +\infty}} \sup \left[\frac{x_n - y_n}{z_n t_n}, \qquad \frac{x_n - y_n}{(x_n - z_n)(t_n - y_n)} \right],$$

ce qui se réduit, pour $\eta = M\xi + N$, à

$$c(\xi, \eta) = c(\xi) = \overline{\lim_{n \to +\infty}} (x_n - y_n)$$

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) *Math. Ann.*, 127, 1954, p. 288.

(2) La condition $q > 0$ peut ici être ajoutée *ad libitum* sans changer $c(\xi)$.

(3) La notation $[x]$ désigne la partie entière de x.

ALGÈBRE ET THÉORIE DES JEUX. — *Jeux de Nim et solutions.* Note (*) de MM. **Claude Berge** et **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Georges Darmois.

A l'aide d'une fonction de Grundy définie dans une Note antérieure (1) et pouvant avoir comme valeur un nombre ordinal transfini, on étudiera des propriétés d'un jeu de Nim généralisé dont on donnera des applications à la théorie des « solutions » au sens de Von Neumann et Morgenstern.

On appellera ici *jeu de Nim* tout jeu de mat alternatif à deux joueurs, compétitif, et symétrique par rapport aux deux joueurs (2). Une position de jeu sera le produit d'un élément x appelé *diagramme* et d'un indice i représentant le joueur ayant le trait au moment considéré. L'ensemble des positions pouvant succéder à une position $x.1$ sera désigné par $(\Gamma x).2$; il existera dans l'ensemble X des diagrammes deux ensembles K et L tels que

$$K \cap L = \emptyset, \qquad K \cup L = X_0 = \{x : \Gamma x = \emptyset\},$$
$$(K.1) \cup (L.2) = K_1; \qquad (L.1) \cup (K.2) = K_2.$$

(K_1 et K_2 désignent les *positions gagnées* pour les joueurs 1 et 2.)

Un tel jeu sera désigné par (Γ, K, L), et dans tout ce qui va suivre, on considérera un graphe orienté comme un jeu de Nim particulier du type $(\Gamma, \emptyset, X_0)$.

On dira qu'une fonction $g(x)$ sur X est une *fonction de Grundy* du jeu (Γ, K, L) si : $x \in L$ implique $g(x) = 0$; $x \in K$ implique $g(x) = 1$; $x \in CK \cap CL$ implique que $g(x)$ est le plus petit des nombres ordinaux ne figurant pas dans $\{g(y) : y \in \Gamma x\}$.

On voit, comme dans la Note précédente, que si le jeu (Γ, K, L) est localement fini, il existe une fonction de Grundy et une seule, que l'on déterminera par induction transfinie. Le théorème de Grundy se généralise :

Théorème I. — *Si, dans un jeu de Nim* (Γ, K, L), *il existe une fonction de Grundy* $g(x)$, *et si la position en cours est* $x.2$, *telle que* $g(x) = 0$, *le joueur 1 peut être sûr de gagner ou d'empêcher la partie de se terminer.*

En effet, le diagramme suivant y sera tel que $g(y) \neq 0$, et par conséquent, si $y \in K$, le joueur 1 aura gagné, et si $y \notin K$, le joueur 1 pourra choisir au coup suivant un diagramme z tel que $g(z) = 0$.

Théorème II. — *Si un jeu* (Γ, K, L) *admet une fonction de Grundy* $g(x)$ *telle que* $\Gamma^+\{x / g(x) \neq 0, 1\} = \emptyset$, *le jeu de qui-perd-gagne associé* (Γ, L, K) *admet*

une fonction de Grundy $g'(x)$, *qui sera égale à zéro quand* $g(x)=1$, *à* 1 *quand* $g(x)=0$ *et à* $g(x)$ *quand* $g(x)\neq 0, 1$.

1° Si $\Gamma x \neq \emptyset$ et si $\lambda < g'(x)$, il existe dans Γx un y tel que $g'(y)=\lambda$.

En effet si $g'(x)=1$, on a $g(x)=0$; donc, puisque :

$$\Gamma^{+}\{x : g(x)\neq 0, 1\}\emptyset,$$

on a un y dans Γx tel que $g(y)=1$, c'est-à-dire $g'(y)=0$; si, par ailleurs, $g'(x)>1$, on a $g'(x)=g(x)$, et il existera encore un y tel que $g(y)=\lambda$.

2° Il n'existe pas dans Γx un y tel que $g'(y)=g'(x)$, car cela entraînerait $g(y)=g(x)$.

Enfin, on étendra le raisonnement de Grundy au cas cyclique pour démontrer :

THÉORÈME III. — *Si, pour des jeux* $(\Gamma^k, \emptyset, L^k)$, *il existe une fonction de Grundy, il existera également une fonction de Grundy pour le produit de composition d'ordre* 1, $(\Pi^{(1)}\Gamma^k, \emptyset, \Pi L^k)$, *où*

$$(\Pi^{(1)}\Gamma^k)x^1.x^2\ldots x^m=(\Gamma^1x^1).x^2\ldots x^m \cup x^1.(\Gamma^2x^2).x^3\ldots x^m \cup \ldots.$$

Cette fonction sera donnée par la règle « Nim-Sum » de Grundy.

Application. — Soit X l'ensemble des imputations d'un jeu à n personnes; si $x \in X$, on désignera par Γx l'ensemble des imputations qui peuvent dominer x. On posera $X_0=\{x/\Gamma x=\emptyset\}$, et l'on considérera un sous-ensemble A de X_0.

Un ensemble S_A dans X sera par définition une *solution relativement* à A si l'on a

1° $x, y \in S_A$, entraîne $y \notin \Gamma x$;

2° $x \notin S_A$, $x \notin A$ entraîne l'existence d'un y dans S_A tel que $y \in \Gamma x$.

$S_\emptyset$ sera une *solution forte*, au sens de J. Von Neumann-O. Morgenstern [3]; S_{X_0} sera une *solution faible*, c'est-à-dire l'ensemble maximal de tous les éléments x qui dominent tout élément pouvant être dominé. On remarque que si le jeu de Nim(Γ, A, X_0-A) admet une fonction de Grundy $g(x)$, l'ensemble $\{x/g(x)=0\}=S_A$ est une solution relativement à A.

CONSÉQUENCE 1. — *Si le graphe* (Γ, X) *est localement fini, à tout sous-ensemble* A *de* X_0 *correspondra une solution* S_A *et une seule.*

En effet, dans ce cas, il existe une fonction de Grundy et une seule pour le jeu (Γ, A, X_0-A). Dans le cas où $A=\emptyset$, on retrouve un résultat de Von Neumann-Morgenstern.

CONSÉQUENCE 2. — *S'il existe une solution* S_A *engendrée par une fonction de Grundy* $g(x)$ *telle que* $\Gamma^{+}\{x/g(x)\neq 0, 1\}=\emptyset$, *il existe une solution* $S'_B=S'_{X_0-A}$ *et l'on a* : $S_A \cap S'_B=\emptyset$. Cela se déduit du théorème II.

Il résulte en particulier que, dans ce cas, la solution forte et la solution faible sont des ensembles disjoints.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1404.

(2) Pour la terminologie, *cf.* C. Berge, *J. Math. pures et appl.*, 32, 1953, p. 129. Cette définition du jeu de Nim contient celle de E. H. Moore (*Ann. of Math.*, 1909) et celle de P. M. Grundy (*Eureka*, 2, 1939).

(3) *Theory of Games and Economic behaviour*, Princeton, 1947, p. 587.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une méthode aux différences pour l'opérateur* $\Delta\Delta$. Note de M. **Andreas Schopf**, présentée par M. Paul Montel.

Pour la résolution approchée de problèmes extrémaux liés à l'opérateur Δ, M. G. Pólya (1) a appliqué la méthode de Rayleigh-Ritz avec des fonctions élémentaires très particulières : le domaine étant recouvert d'une grille quadratique, chacune d'elles a pour support quatre carrés avec un sommet commun, et est bilinéaire dans chacun d'eux. Il en résulte des conditions d'extremum qui ont la forme d'équations aux différences pour la grille considérée. Contrairement à d'autres méthodes aux différences, on obtient non seulement des valeurs approchées pour la grandeur en question, mais bien des *bornes* dans le sens correspondant au principe de variation.

Notre intention est d'étendre la méthode de M. Pólya à des problèmes extrémaux liés à l'opérateur $\Delta\Delta$. Nous nous bornerons à deux exemples. D'abord, il s'agit de déterminer la fréquence fondamentale ω_0 d'une plaque G obéissant à la théorie de Kirchhoff. Nous supposons le contour de la plaque formé par des arêtes d'une grille quadratique de maille h. Le long de chaque arête, la plaque peut être encastrée, articulée ou libre. Le principe de minimum pour ω_0 est ici :

$$\omega_0^2 = \frac{D}{\rho} \operatorname{Min} \frac{W(f, f)}{H(f, f)} \tag{1}$$

pour toutes les fonctions $f \not\equiv 0$ de classe C^1 ayant des dérivées secondes continues et satisfaisant aux conditions aux limites :

$$f = \frac{\partial f}{\partial n} = 0 \quad \text{là où la plaque est encastrée,} \tag{2}$$

$$f = 0 \quad \text{là où la plaque est articulée.} \tag{3}$$

Soit :

$$\left\{\begin{array}{l} H(f, g) = \iint_G dx\, dy\, fg, \\ W(f, g) = A(f, g) - (1-\nu)\, B(f, g), \\ \text{où} \\ A(f, g) = \iint_G dx\, dy\, \Delta f \Delta g, \\ B(f, g) = \iint_G dx\, dy\, (f_{xx} g_{yy} - 2 f_{xy} g_{xy} + f_{yy} g_{xx}). \end{array}\right. \tag{4}$$

f est le déplacement transversal, $(1/2)DW(f, f)$ l'énergie de déformation correspondante, D la rigidité, ρ la densité et ν le nombre de Poisson. Les coefficients D, ρ et ν sont supposés constants. L'équation d'Euler correspondante est, pour l'extrémale u,

$$D\Delta\Delta u - \rho\omega_0^2 u = 0. \tag{5}$$

Le terme $(1-\nu)$B de W, étant une divergence, n'influence que les conditions naturelles aux limites ([2]). Les nouvelles fonctions élémentaires Φ_i doivent donc être de classe C^1 : aussi les fonctions bilinéaires par parties, décrites ci-dessus, n'entrent-elles pas en ligne de compte. De plus, afin que l'approximation des dérivées secondes soit possible, il faut que les supports T_i des Φ_i empiètent davantage les uns sur les autres. On atteint ce résultat avec des T_i carrés qui couvrent *neuf* et pas seulement quatre carrés de la grille. Cela entraîne des opérateurs plus étendus, vu l'ordre de différentiation plus élevé. Les fonctions élémentaires se déduiront l'une de l'autre par des translations. Considérons un système cartésien de coordonnées dont l'origine est le centre de T_0, et définissons Φ_0 de la façon la plus simple possible :

$$\Phi_0(x, y) = \varphi(x)\,\varphi(y); \qquad \varphi(t) = \begin{cases} \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{|t|}{h} - \dfrac{3}{2}\right)^2, & \ldots, \quad \dfrac{h}{2} \leq |t| \leq \dfrac{3h}{2}; \\ \dfrac{3}{4} - \left(\dfrac{t}{h}\right)^2, & \ldots, \quad |t| \leq \dfrac{h}{2}. \end{cases} \tag{6}$$

Si l'on prend Φ_0 comme cote au-dessus de T_0, on obtient une colline lisse dont l'altitude et la pente disparaissent sur le contour. On a $\Sigma\Phi_i \equiv 1$ et, de plus, tout polynome du deuxième degré en x et y est une combinaison linéaire de tels Φ_i.

Construisons maintenant la fonction concurrente de Rayleigh-Ritz :

$$f = \sum_{T_i \cap G \neq \emptyset} \xi_i \Phi_i. \tag{7}$$

On peut naturellement satisfaire aux conditions aux limites : dans le cas (2), en laissant de côté les Φ_i dont les supports T_i ne sont pas tout entiers dans G; dans le cas (3), au moyen de conditions adéquates pour les ξ_i. Les équations qui en résultent :

$$D\sum_j W(\Phi_i, \Phi_j)\xi_j - \rho\overline{\omega}_0^2 \sum_j H(\Phi_i, \Phi_j)\xi_j = 0,$$

peuvent être considérées comme des équations aux différences correspondant à l'équation différentielle (5) avec les conditions aux limites (2) et (3). Contrairement à d'autres méthodes aux différences, les conditions naturelles aux limites s'introduisent d'elles-mêmes et l'on a $\overline{\omega}_0 > \omega_0$. Les coefficients sont déterminés par les valeurs de $H(\Phi_i, \Phi_j) = H_{ij}$ et $W(\Phi_i, \Phi_j) = A_{ij} - (1-\nu)B_{ij}$.

Ces intégrales sur $T_i \cap T_j \cap G$ ont été calculées, pour $h = 1$, sur la base de (4) et (6).

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

i.	$360\,A_{ii}$.	$6\,B_{ii}$.	$120^2 H_{ii}$.	j.	$360\,A_{ij}$	$6\,B_{ij}$.	$120^2 H_{ij}$.	j.	$360\,A_{ij}$.	$6\,B_{ij}$.	$120^2 H_{ij}$.
0.....	3 096	0	4 356	a.....	−564	0	1 716	ζ.....	41	1	6
1.....	2 910	6	3 960	b.....	−544	0	676	η....	53	0	13
2.....	186	− 6	396	c.....	96	0	66	π....	−305	−1	780
3.....	2 780	11	3 600	d....	106	0	26	ρ.....	23	1	78
4.....	130	− 5	360	e.....	26	0	1	σ.....	−316	−3	169
5.....	56	− 1	36	α.....	−282	0	858	τ.....	44	3	169
6.....	3 040	1	4 320	β.....	−610	−2	1 560	φ....	−587	−1	1 638
7.....	2 966	5	3 996	γ.....	46	2	156	χ....	−259	1	936
8.....	316	11	756	δ.....	−272	0	338	ψ....	−228	3	507
				ε.....	55	−1	60	ω....	−588	−3	507
					(i = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8).				(i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8).		

Les indices qui y interviennent sont écrits dans la figure au centre des supports correspondants.

e	d	c	d	e
d	b	a	b	d
c	a	6	φ	ε
d	b	φ	ψ	η
e	d	ε	η	

e	d	c	d	e
d	b	a	b	d
c	φ	7	β	ε
d	ω	χ	δ	η
e	η	ζ		

e	d	c	d	e
d	b	a	b	d
ε	β	1	β	ε
η	δ	α	δ	η

e	d	ε	η
d	b	β	δ
ε	β	3	π
η	δ	π	σ

e	d	c	d	e
d	b	a	b	d
c	a	0	a	c
d	b	a	b	d
e	d	c	d	e

e	d	c	d	e
d	ψ	χ	δ	η
c	χ	8	γ	ζ
d	δ	γ		
e	η	ζ		

e	d	c	d	e
η	δ	α	δ	η
ζ	γ	2	γ	ζ

e	d	ε	η
η	δ	π	τ
ζ	γ	4	ρ

e	η	ζ
η	σ	ρ
ζ	ρ	5

La frontière de G est hachurée du côté intérieur.
Les hachures des schémas portant l'indice 1 et 2 n'indiquent qu'une partie de la frontière.

Second exemple : le déplacement transversal p de la même plaque au point A, dû à une charge transversale unique P en A. Le principe du minimum de l'énergie potentielle donne

$$Pp = \text{Max}\,\{\,2Pf(A) - DW(f, f)\,\}$$

pour les mêmes fonctions f que pour (1).

En se bornant aux f de la forme (7), on obtient les équations :

$$D \sum_j W(\Phi_i, \Phi_j)\,\xi_j = \Phi_i(A)\,P.$$

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 995.
— Volume dédié au Professeur von Mises à l'occasion de son 70ᵉ anniversaire, 1953. *Voir* aussi J. L. Synge, *Proc. Roy. Irish Acad. Sect.*, A, 54, 1952, p. 341-367.

(²) *Voir* par exemple : Courant-Hilbert, *Methoden der math. Physik*, 1, 1931, p. 218. Les portions rectilignes du contour le long desquelles G est articulée font exception : la condition naturelle aux limites est ici $\Delta f = 0$, indépendante de ν. Il s'ensuit que la plaque *polygonale* dont tout le contour est articulé, a la même fonction propre fondamentale que la membrane correspondante. Cependant, pour un contour *courbe*, ω_0 dépend de D et de ν, et l'on n'obtient pas ω_0 comme limite des ω_0^* relatifs aux G^* polygonales tendant vers G.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur certaines fonctions associées aux bases de polynomes et leur utilisation à la définition des séries de base et à l'étude de l'effectivité de ces bases.* II. *L'effectivité des bases de polynomes.* Note (*) de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

Les notations sont les mêmes que dans la première partie.

1. Théorème 3. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une suite* $\{\mathcal{E}_m\}$ *relativement à laquelle toute fonction holomorphe sur* E *admette une série de base est que les fonctions* $\varphi_m(x)$ *soient holomorphes sur* $\complement E$; *si cette condition est remplie, la série de base de chaque fonction holomorphe sur* E *est unique et indépendante de la suite* $\{\mathcal{E}_m\}$ *adoptée. Chaque coefficient* A_m *est donné par*

$$A_m = \frac{1}{2i\pi}\int_\gamma f(z)\,\varphi_m(z)\,dz$$

[γ *étant une courbe simple rectifiable, telle que les points singuliers de* $\varphi_m(z)$ *soient dans l'intérieur de* γ *et ceux de* $f(z)$ *à l'extérieur*].

Théorème 4. — *Si toute fonction* $f(z)$ *holomorphe sur* E, *admet relativement à une certaine suite* $\{\mathcal{E}_m\}$ *une série de base au moins qui converge uniformément vers* $f(z)$ *sur l'ensemble compact* $H \subset E$, *il existe quel que soit* $x \in \complement E$, *deux nombres strictement positifs* δ *et* M *dépendant seulement de* H *et de* x, *tels que*

$$\frac{\delta^q}{q!}\left|\sum_{m=m'}^{m''}\frac{d^q}{dx^q}\varphi_m(x)\,p_m(z)\right| \leq M.$$

pour $z \in H$, $q \in (0, 1, \ldots)$, m' *et* m'' *vérifiant* $m' \leq m'' < \infty$ (*la dérivée d'ordre zéro étant la fonction elle-même et* $0! = 1$).

Théorème 5. — *Si, relativement à une certaine suite* $\{\mathcal{E}_m\}$ *toute fonction* $f(z)$ *holomorphe sur* E *admet une série de base qui converge vers* $f(z_0)$ *en un point fixe* $z_0 \in E$ *et si quel que soit* m, *on a* $p_m(z_0) \neq 0$, *il existe un domaine* F *contenant* $\complement E$ *dans lequel toutes les fonctions* $\varphi_m(x)$ *sont holomorphes.*

2. *L'effectivité.* — Nous dirons que la base $\{p_m(z)\}$ est douée de *l'effectivité simple* sur E, s'il existe une suite $\{\mathcal{E}_m\}$ relativement à laquelle toute fonction $f(z)$ holomorphe sur E admet au moins une série de base et si cette série converge sur E vers $f(z)$. En remplaçant la convergence simple par la convergence compacte ou par la convergence absolue, on définit de même l'*effectivité compacte* et l'*effectivité absolue*.

THÉORÈME 6. — *La condition nécessaire et suffisante pour que la base soit douée de l'effectivité simple est que les trois propriétés suivantes soient réalisées :*

A. *Chaque fonction* $\varphi_m(x)$ *est holomorphe sur* $\complement E$;

B. *Quels que soient* $x \in \complement E$ *et* $z \in E$, *la série* $\sum_{m=0}^{\infty} (d^q/dx^q)\varphi_m(x)p_m(z)$ *converge;*

C. *A tout point* $x \in \complement E$ *et tout point* $z \in E$, *on peut associer deux nombres strictement positifs* δ *et* M *tels que*

$$\frac{\delta^q}{q!}\left|\sum_{m=m'}^{m''} \frac{d^q}{dx^q}\varphi_m(x)p_m(z)\right| \leq M.$$

pour $q \in (0, 1, 2, \ldots)$, $m' \leq m'' < \infty$.

THÉORÈME 7. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'il y ait effectivite compacte est que les trois propriétés suivantes soient réalisées :*

A. *Chaque fonction* $\varphi_m(x)$ *est holomorphe sur* $\complement E$;

B. *Quel que soit* $x \in \complement E$ *et quel que soit* $q \in (0, 1, 2, \ldots)$, *la série*

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{d^q}{dx^q}\varphi_m(x)p_m(z)$$

converge uniformément sur tout ensemble compact contenu dans E ;

C. *A tout* $x \in \complement E$ *et à tout ensemble compact* $H \subset E$ *on peut associer deux nombres* δ *et* M *dépendant seulement de* x *et de* H *tels que*

$$\frac{\delta^q}{q!}\left|\sum_{m=m'}^{m''} \frac{d^q}{dx^q}\varphi_m(x)p_m(z)\right| \leq M$$

pour $q \in (0, 1, 2, \ldots)$, $m' \leq m'' < \infty$, $z \in H$.

THÉORÈME 8. — *La condition nécessaire et suffisante pour que la base possède l'effectivité absolue sur* E *est que les trois conditions suivantes soient réalisées :*

A. *Chaque fonction* $\varphi_m(x)$ *est holomorphe sur* $\complement E$;

B. *Quel que soit* $z \in E$ *et quel que soit* $x_0 \in \complement E$, *on peut trouver* δ' *tel que la série*

$$\sum_{m=0}^{\infty} |\varphi_m(x)p_m(z)|$$

converge uniformément pour $|x - x_0| \leq \delta'$;

C. *A tout* $x \in \complement E$ *et à tout* $z \in E$, *on peut associer deux nombres strictement positifs* δ *et* M *tels que*

$$\frac{\delta^q}{q!}\left|\sum_{m=m'}^{m''} \frac{d^q}{dx^q} \varphi_m(x) p_m(z)\right| \leqq M$$

pour $q \in (0, 1, \ldots)$, $m' \leqq m'' < \infty$.

Dans ces théorèmes la condition C peut être mise sous une forme un peu différente en utilisant le théorème suivant :

Théorème 9. — *Si les fonctions* $\varphi_m(x)$ *sont holomorphes sur* $\complement E$ *les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

I. H *étant un ensemble compact contenu dans* E, *à tout point* $x \in \complement E$ *on peut associer deux nombres* δ *et* M *dépendant seulement de* x *et* H *tels que*

$$\frac{\delta^q}{q!}\left|\sum_{m=m'}^{m''} \frac{d^q}{dx^q} \varphi_m(x) p_m(z)\right| \leqq M$$

pour $z \in H$, $m' \leqq m'' < \infty$, $q \in (0, 1, 2, \ldots)$.

II. *Il existe un domaine* V *contenant* E, *dans lequel toutes les fonctions* $\varphi_m(x)$ *sont holomorphes, et tel que, si* K *est un ensemble compact quelconque contenu dans* V, *les fonctions*

$$\left|\sum_{m=m'}^{m''} \varphi_m(x) p_m(z)\right|$$

soient bornées dans leur ensemble pour $z \in H$, $x \in K$.

Relations entre les résultats actuels et les résultats antérieurs. — Le cas où E est un cercle ouvert ou fermé a été étudié par Cannon, le cas où E est un domaine régulier ou son adhérence a été étudié par Hassab Elnabi (*loc. cit.*). Mais bien que ces deux auteurs n'introduisent pas explicitement d'ensemble $\{\mathcal{E}_m\}$, la définition qu'ils donnent des coefficients de la série de base revient à utiliser seulement une suite $\{\mathcal{E}_m\}$ particulière. Cette suite est formée de termes identiques et s'introduit naturellement en raison des hypothèses faites sur E. Dans ce cas-là toutes les fonctions appartiennent aux catégories *a*, *b*, *c*. Moyennant cette restriction, il y a équivalence avec notre définition, sauf pour la catégorie *b* (notre définition est dans ce cas un peu plus générale).

D'autre part, Cannon et Hassab Elnabi disaient qu'il y a effectivité lorsque nous disons qu'il y a effectivité compacte et ils n'ont étudié que ce cas.

(*) Séance du 19 mars 1956.

TOPOLOGIE. — *Une généralisation de la notion d'espace fibré. Application aux produits symétriques infinis.* Note (*) de MM. **Albrecht Dold** et **René Thom**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On introduit la notion d'espace quasi fibré, qui généralise la notion classique d'espace fibré. Un espace quasi fibré présente une forme affaiblie du relèvement des homotopies, et satisfait à la suite exacte d'homotopie. Cette notion permet de déterminer les groupes d'homotopie du produit symétrique infini d'un polyèdre P, qui se révèlent être isomorphes aux groupes d'homologie entière H(P; Z) du polyèdre initial P.

1° *Espaces quasi fibrés.* — Un espace topologique E est dit *quasi fibré*, s'il existe un espace topologique séparé B (base de E), et une application continue p de E sur B qui satisfait aux conditions suivantes :

Pour tout point x de B, il existe une famille fondamentale de voisinages ouverts U (les « ouverts distingués »), tels que, pour tout point $y \in \mathrm{U}$ et $z \in p^{-1}(y)$, et tout entier $i \geqq 0$, on ait

$$\pi_i(p^{-1}(\mathrm{U}), p^{-1}(y), z) \simeq \pi_i(\mathrm{U}, y),$$

isomorphisme induit par la projection $p : \mathrm{E} \to \mathrm{B}$. Pour $i = 0, 1$, l'isomorphisme s'entend pour les ensembles de classes d'applications, munis de leur élément neutre.

Les espaces fibrés localement triviaux, les espaces fibrés au sens de J. P. Serre ([1]), sont des quasi fibrés. Dans un quasi fibré dont la base est connexe par arcs, les fibres $p^{-1}(x)$ ont des groupes d'homotopie isomorphes, et ont toutes même type d'homotopie singulier.

Un espace quasi fibré ne satisfait pas en général au théorème du relèvement des homotopies; il présente néanmoins une forme affaiblie de la propriété, à savoir :

Théorème du relèvement des homotopies homotopes. — *Toute application continue* $\mathrm{F} : \mathrm{P} \times \mathrm{I} \to \mathrm{B}$ (P *polyèdre*), *telle que la restriction de* F *à* (P, 0) *soit la projection* $p \circ f$ *d'une application continue* $f : \mathrm{P} \to \mathrm{E}$, *peut être relevée dans* E *après une déformation convenable* D *de* F *en* $\mathrm{F}' : \mathrm{P} \times \mathrm{I} \to \mathrm{B}$. *Cette déformation* D *est constante sur* $\{\mathrm{P}, 0\}$ *et est arbitrairement petite dans* B.

La démonstration procède par récurrence sur le squelette de $\mathrm{P} \times \mathrm{I}$. Après subdivision assez fine de $\mathrm{P} \times \mathrm{I}$, on attache à toute cellule z de $\mathrm{P} \times \mathrm{I}$ un ouvert distingué U_z, contenant $\mathrm{F}(z)$. Si z est incidente à z', U_z est contenu dans $\mathrm{U}_{z'}$. Supposons, pour toute cellule τ^q de P, F' et l'homotopie D définies sur $\tau^q \times 0 \cup \partial\tau^q \times \mathrm{I}$; on étend alors F' et D à $\tau^q \times \mathrm{I}$ en usant du fait que $\pi_i[p^{-1}(\mathrm{U}_{\tau^q \times \mathrm{I}}), p^{-1}(\mathrm{U}_{\tau^q \times 1})] \simeq \pi_i(\mathrm{U}_{\tau^q \times \mathrm{I}}, \mathrm{U}_{\tau^q \times 1})$, $i = q, q+1$.

Grâce à ce théorème, on montre que tous les ouverts de la base sont

distingués, et la suite exacte d'homotopie des espaces fibrés

$$\ldots \to \pi_i(\mathrm{F}) \to \pi_i(\mathrm{E}) \to \pi_i(\mathrm{B}) \to \pi_{i-1}(\mathrm{F}) \to \ldots$$

est donc valable pour un quasi fibré. Par contre l'espace induit d'un quasi fibré de base B par une application continue $g : \mathrm{A} \to \mathrm{B}$ n'est pas, en général, quasi fibré de base A.

2. *Application aux produits symétriques infinis.* — Soit E un espace connexe par arcs, e un point de E. Le produit symétrique d'ordre q, noté $\mathrm{PS}^q(\mathrm{E})$, est le quotient du produit $(\mathrm{E})^q$ de q espaces homéomorphes à E par la relation d'équivalence définie par le groupe $\mathfrak{S}_q$ des permutations sur les q points coordonnés. L'addition du point e à tout système de q points de E définit une injection de $\mathrm{PS}^q(\mathrm{E})$ dans $\mathrm{PS}^{q+1}(\mathrm{E})$. La suite des injections :

$$\mathrm{E} = \mathrm{PS}^1(\mathrm{E}) \to \mathrm{PS}^2(\mathrm{E}) \to \ldots \to \mathrm{PS}^q(\mathrm{E}) \to$$

définit, par limite inductive, l'espace PS (E), *produit symétrique* infini de E, Toute application $f : \mathrm{X} \to \mathrm{Y}$ définit canoniquement une application $\bar{f} :$ $\mathrm{PS}(\mathrm{X}) \to \mathrm{PS}(\mathrm{Y})$, et deux applications f, g homotopes induisent des applications $\bar{f}$, $\bar{g}$ homotopes. Par suite le type d'homotopie de PS (X) ne dépend que de celui de X (²).

Tout produit symétrique infini PS (E) est muni d'une loi d'addition continue, obtenue en réunissant les suites de points correspondants. Le produit symétrique PS (E) est ainsi un espace de Hopf abélien libre, strictement associatif, doté de l'élément neutre $(e, e, \ldots, e, \ldots)$. L'addition dans PS (E) d'un élément α quelconque définit une application de PS (E) dans lui-même qui est une homotopie-équivalence.

Soit B un sous-espace fermé connexe de A, A/B l'espace obtenu à partir de A en identifiant en un point (e) le sous-espace B. Le point-base e_0 de A étant choisi dans B, le produit PS(B) opère dans PS(A), et le quotient s'identifie à l'ensemble des suites de points dont tous, sauf un nombre fini, sont en (e), donc aux points de PS(A/B). On peut montrer directement :

Théorème 1. — *Si* B *admet dans* A *un système fondamental de voisinages dont il est rétracte par déformation, l'application* $g : \mathrm{A} \to \mathrm{A/B}$ *induit une application* $\bar{g}$ *:* $\mathrm{PS}(\mathrm{A}) \to \mathrm{PS}(\mathrm{A/B})$ *qui est une quasi-fibration de fibre* PS(B).

Considérons maintenant la catégorie des paires (A, B) de polyèdres connexes (B sous-complexe de A), et attachons à A (resp. B) les groupes d'homotopie de PS(A) [resp. PS(B)], ainsi qu'à la paire (A, B) les groupes $\pi_i(\mathrm{PS}(\mathrm{A/B}))$. La suite exacte, associée à la quasi-fibration commute pour toute application de la forme $(\mathrm{A}, \mathrm{B}) \to (\mathrm{C}, \mathrm{D})$, et l'axiome d'excision (³) est vérifié. Par ailleurs les groupes π_q attachés à un cercle sont les groupes d'homologie entière du cercle. Il résulte de l'axiomatique d'Eilenberg-Steenrod (³) (adaptée convenablement à la catégorie des paires connexes) :

THÉORÈME 2. — *Les groupes d'homotopie du produit symétrique* PS(A) *d'un polyèdre connexe* A *sont isomorphes aux groupes d'homologie* $H_q(A; Z)$.

Remarque. — Désignons par $j : \pi_r(PS(X)) \to H_r(X)$ l'isomorphisme ainsi établi, par i l'homomorphisme induit par l'injection $i : X \to PS(X)$, par h l'homomorphisme de Hurewicz. Dans le diagramme

$$\begin{array}{ccccc} & & H_r(X) & & \\ & {}^{h}\nearrow & \uparrow & \searrow^{i} & \\ \pi_r(X) & & {\scriptstyle j} & & H_r(PS(X)), \\ & {}_{i_1}\searrow & & \nearrow_{h'} & \\ & & \pi_r(PS(X)) & & \end{array}$$

on a $i_1 = j^{-1} \circ h$, mais on n'a pas, en général, $h' = i \circ j$.

Généralisation. — Faisons opérer PS(A) dans PS(A), en associant à tout couple (α, β) d'éléments de PS(A), l'élément $\beta + p\alpha$. La relation d'équivalence ainsi définie fait de PS(A) un espace quasi fibré, de fibre PS(A), de base $Q = PS(A)/p.\ PS(A)$. La suite exacte d'homotopie de cette quasi-fibration s'identifie à la suite exacte d'homologie définie sur A par la suite exacte de groupes de coefficients : $0 \to Z \xrightarrow{(p)} Z \to Z_p \to 0$. Il en résulte que $\pi_i(Q)$ est isomorphe à $H_i(A; Z_p)$.

APPLICATIONS. — *a. Réalisation des complexes d'Eilenberg-Mac Lane par des produits symétriques infinis.* — Par exemple le produit symétrique de la n-sphère $PS(S^n)$ est un $K(Z, n)$ (4), le quotient $PS(S^n)/p.\ PS(S^n)$ un $K(Z_p, n)$.

b. Espaces de Hopf avec élément neutre, associatifs et abéliens. — Soit E un tel espace de Hopf, π_i ses groupes d'homotopie. Il existe une application h du produit *faible* Y de complexes d'Eilenberg-Mac Lane $Y = \prod_i K(\pi_i, i)$ dans E, qui induit un isomorphisme de $\pi_i(Y)$ sur $\pi_i(E)$. Chaque facteur $K(\pi_i, i)$, considéré comme produit symétrique, est muni d'une structure multiplicative abélienne libre; Y étant muni de la structure induite, l'application h est un homomorphisme.

Ce théorème a été annoncé par J. Moore (5).

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) *Ann. Math.*, 54, n° 3, p. 425-505.

(2) *Cf.*, S. D. LIAO, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 77, p. 520-551.

(3) *Cf.*, EILENBERG, STEENROD, *Foundations of algebraic topology* (*Princeton Math. Series*).

(4) Ce fait, qui était connu pour $n = 1$ et 2, avait été conjecturé par J. P. Serre. *Cf.*, aussi LIAO, *loc. cit.*

(5) *Séminaire H. Cartan*, 1954-1955. (Exposé 19, théorème 6).

MÉCANIQUE. — *Propriétés intégrales des champs et exemples de fonctionnelles en mécanique des fluides : solidification de sols et érosion par vent.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. René Thiry.

En Mécanique on fait habituellement (¹) correspondre la notion de fonctionnelle aux : 1° fonctionnelles des conditions aux limites ou initiales, solutions des équations différentielles; 2° fonctionnelles de l' « hérédité ». Ceci n'épuise pas les correspondances possibles. On doit mentionner les propriétés intégrales des champs, dont on donne ici deux cas d'application : solidification des sols et érosion des roches sous l'action du sable.

1° En Mécanique des fluides, les propriétés intégrales des champs de vitesses sont par définition des fonctionnelles; il en est ainsi des différents types d'énergie, des flux de masses traversant une ligne ou une surface, etc. Un exemple plus spécial introduit des fonctionnelles des trajectoires ou des lignes de courant instantanées. Nous nous limiterons ici au cas d'un mouvement, que nous disons « régulier », où les lignes de courant seront fixes et coïncideront par conséquent avec les trajectoires. Ce cas englobe non seulement les mouvements permanents, mais aussi ceux où les lignes de courant, restant fixes, la loi de mouvement évolue sur elles. Prenons ces lignes pour une des familles de courbes d'un système de coordonnées curvilignes $x_i = \varphi_i(\xi, \eta, \zeta)$, $i = 1, 2, 3$, la variable ζ correspondant à l'arc sur les trajectoires. L'élément de volume s'écrira $D\,ds\,d\zeta$ ou $ds = d\xi\,d\eta$ (on ne pourra pas en général prendre un système triple orthogonal).

Tous les écoulements peuvent être classés parmi les trois cas : α. liquide (ou gaz) en absence de corps solides entre ses filets; β. liquide (ou gaz) traversant un corps poreux, et γ. particules d'un corps solide entraînées par un liquide (ou gaz). Donnons quelques formules des propriétés énergétiques intégrales :

Énergie cinétique et potentielle par unité de masse :

$$\text{(A)}\qquad \Delta E_{c,\,p} = \iint_S \left(\frac{v^2}{2} + P + U\right) D\,ds = \begin{cases} \text{soit} & \displaystyle\iint_S \left[\int_{\text{sur }\zeta} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}\,d\vec{\zeta}\right] D\,ds, \\ \text{soit} & \displaystyle\iint_S \left[\int_{\text{sur }\zeta} \frac{\partial P}{\partial t}\cdot dt\right] D\,ds. \end{cases}$$

Pertes énergétiques (friction, capillarité, etc.) :

$$\text{(B)}\qquad \Delta E_t = \iint_S \left[\int \left[\int f\,d\zeta\right] d\zeta\right] D\,ds.$$

Pour les cas α, β, γ, la formule (A) ne change pas; tandis que dans (B) la fonction f prend des formes différentes. Dans les cas où f dépend des dérivées, il est plus opportun de revenir aux formes usuelles des équations différentielles de l'Hydrodynamique. Cependant dans les cas où f ne contient pas ces dérivées des vitesses $[f = f(v)]$ l'application de (A), (B) s'impose.

2° Dans certaines applications les trajectoires peuvent être soit connues à l'avance, tout au moins approximativement, soit inconnues. Mentionnons deux exemples du cas des trajectoires données. Le premier se rapporte au processus de l'assèchement des sols (généralement en vue de sa solidification). Ici les trajectoires sont en grande partie déterminées par le procédé utilisé pour faire sortir l'eau. Le plus souvent on se sert de potentiel qui (par électrophorèse, etc.) met l'eau en mouvement (*fig.* 1). Les vitesses restant très petites, l'énergie à employer provient uniquement des effets de friction, de capillarité, etc., tendant à s'opposer au mouvement du liquide. C'est pourquoi on supprime (A) et l'on ne calcule qu'avec (B). Le calcul numérique ne présente aucune difficulté de principe; il est même facile si le massif à dessécher est d'une forme géométrique simple. Cependant il y a un résultat théorique simple qui peut paraître inattendu : cette énergie est proportionnelle à la quatrième puissance des dimensions du massif (et non à la troisième — volume — comme on le dit quelquefois). Signalons aussi que l'inversion du mouvement de l'eau, par changement de signe de la différence de potentiel, peut conduire à des dépenses d'énergie différentes [pour les détails *voir* (²) et (³)].

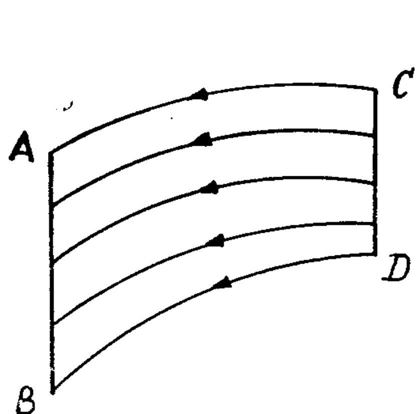


Fig 1.

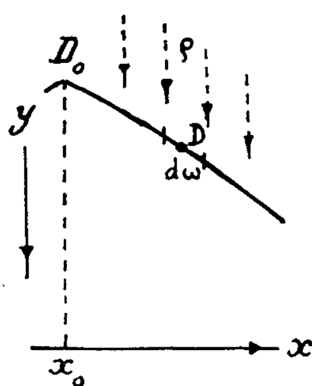


Fig. 2.

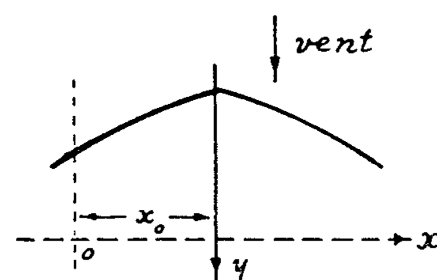


Fig. 3.

3° Le deuxième exemple se rapporte au phénomène de l'érosion d'une surface rocheuse sous l'action du sable que le vent précipite sur elle. Le vent s'affaiblissant et s'infléchissant devant l'obstacle, les trajectoires des grains de sable sont en première approximation des droites parallèles (*fig.* 2). Soient ρ la masse spécifique du sable par unité de volume d'air, C_1 et C_2, deux coefficients d'érosion relatifs aux coups « directs » ou au glissement « tangentiel ». La perte par unité de surface et par unité de temps sera au point D :

$$Q_D = C_1 \rho \frac{\partial x}{\partial y} + C_2 \int_{D_0}^{D} \rho \, dx.$$

Or $Q_D = \partial y/\partial t$ $\left[\text{perturbation totale : } Q_t = \iint Q_D \, d\omega\right]$ et l'on obtient ainsi l'équation différentielle du problème assez difficile à résoudre si l'on cherche à étudier comment évolue la forme de la roche. Mais l'érosion tend à rendre uniforme l'usure aux différents points, si bien qu'à la longue la roche s'use en conservant une forme (définitive) invariable. Celle-ci est donnée par l'équation diffé-

rentielle beaucoup plus simple $C_1 \rho\, dx + C_2 \rho\, x dy = \text{const.}\, dy$, dont la solution élémentaire est représentée sur la figure 3. Elle correspond assez exactement (en dépit des approximations assez grossières que nous avons faites) aux formes qu'on rencontre dans la nature. Ce sont par exemple les cailloux ou galets à facettes (« Drei-Kanter », « Vier-Kanter » et autres) bien connus des géologues. La bibliographie de cette question est abondante. Citons : H. Heim ([4]), A. Cailleux ([5]), L. King ([6]), de Geer, V. Milthers, H. Cloos, Kayser, K. Bryan, W. Schoewe, Travers, Wade, Woodsworth. Pour le détail mathématique et d'autres applications on se referera à ([3]).

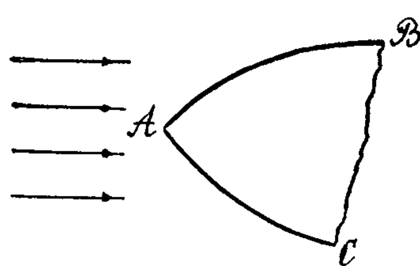


Fig. 4 *a*.

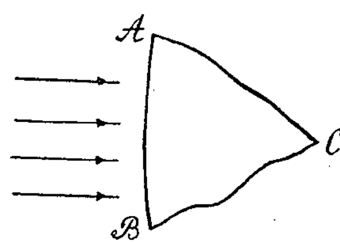
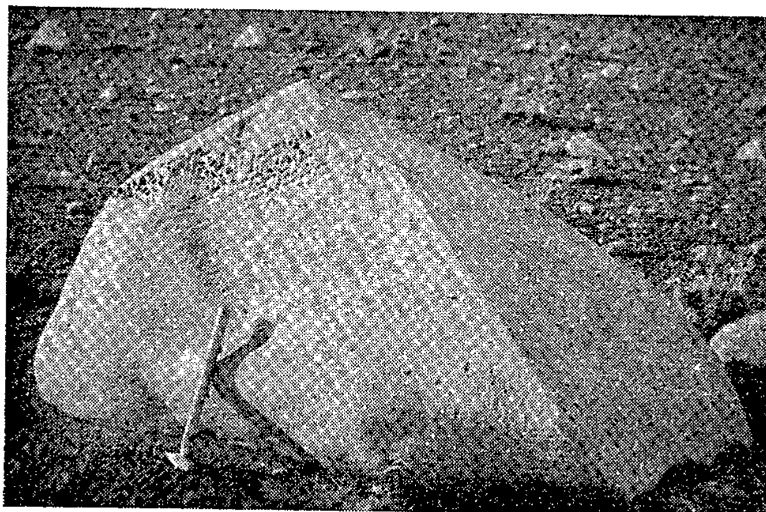


Fig. 4 *b*.



4° C'est ainsi que, pour expliquer l'existence d'une forme à trois faces (*voir* photo et *fig.* 4*a*), il suffit qu'il existe une seule direction dominante des vents. L'érosion se fait suivant les faces AB et AC, la face BC étant abritée par les deux premières. Une idée, souvent émise par les géologues, est que le vent exerce une action d'érosion sur une face seulement et normalement à elle, suivant le schéma de la figure 4*b*. Or ceci n'explique pas la présence de l'arête C et s'il y a une seconde face d'érosion, il faut admettre qu'il y a au moins deux directions dominantes des vents. De même pour expliquer les formes ayant plusieurs arêtes (forme à quatre, cinq, six facettes) on doit exiger l'existence de trois, quatre ou encore plus de directions. Dans notre hypothèse ces derniers cas (même forme à six faces) ne pourront correspondre qu'à trois directions des vents.

Les observations de ces phénomènes géologiques sont très nombreuses (*voir* les auteurs cités), mais malheureusement trop imprécises. On n'y mentionne que rarement l'inclinaison des faces soumise à l'érosion par rapport à la direction dominante des vents; on se borne usuellement à l'indication de

la direction de la plus grande dimension des blocs par rapport à celle-ci. Toutefois une observation d'ordre qualitatif vient à l'appui de notre thèse. D'après l'hypothèse de la figure 4 *b*, dans les régions où il n'y a qu'une seule direction dominante des vents, ce sont notamment les formes à deux arêtes, qui devraient surgir. Cependant le fait que les formes à trois facettes sont les formes les plus répandues, et qu'on n'observe guère les formes à deux arêtes correspond bien à notre schéma (*fig.* 4 *a*).

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) V. VOLTERRA, *Fonctions de lignes*, Paris, 1913; V. VOLTERRA, et J. PÉRÈS, *Theorie générale des fonctionnelles*, Paris, 1936.

(2) M. MATSCHINSKI, *Ann. Géophys.*, **4**, 1955; *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2117.

(3) M. MATSCHINSKI, *Action mécanique du sable* (sous presse).

(4) *Viert. Züricher Naturf. Ges.*, **32**, 1887, p. 383.

(5) *Bull. volc.*, **5**, 1939, p. 19.

(6) *J. Geology*, **57**, 1949, p. 413; *ibid.*, **44**, 1936, p. 201.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur la définition, en mécanique statistique, de l'entropie des états de non-équilibre.* Note (*) de M. **FRANÇOIS LURÇAT**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étudiant la production d'entropie en résonance magnétique nucléaire, Wangsness (1) a constaté récemment que l'entropie d'un système de spins soumis à l'action d'un champ tournant ne peut être calculée par la formule

$$S = -k\sum_i \rho_{ii}\log\rho_{ii}, \tag{1}$$

où ρ est la matrice de densité. En effet, l'expression (1) présente les propriétés suivantes :

a. elle n'est pas invariante dans les changements de base. On la calcule dans une base qui est supposée physiquement bien définie, la base des états propres de l'hamiltonien « non perturbé ». Or, en résonance nucléaire, cet hamiltonien dépend du temps, donc n'a pas d'états propres stationnaires;

b. elle ne dépend pas des éléments non diagonaux de la matrice de densité. En résonance nucléaire, ceci revient à dire qu'elle ne dépend pas des composantes transversales de l'aimantation; or celles-ci sont essentielles pour caractériser le degré de désordre du système, donc son entropie.

Wangsness résout le problème ainsi posé en complétant l'expression (1) par des termes qui dépendent des éléments non diagonaux de ρ, et sont choisis de façon assez arbitraire : il pose

$$S = -k[\rho_{++}\log\rho_{++} + \rho_{--}\log\rho_{--} + (\rho_{+-})^2 + (\rho_{-+})^2], \tag{2}$$

+ et — étant les états propres de l'énergie d'un spin 1/2 dans un champ magnétique permanent dirigé suivant Oz, états qui sont définis dans le système de référence tournant autour de Oz à la vitesse ω du champ radiofréquence. En fonction de la matrice de densité ρ' définie dans le système de référence fixe, la définition (2) s'écrit

$$(3) \qquad S = -k[\rho'_{++}\log\rho'_{++} + \rho'_{--}\log\rho'_{--} + (\rho'_{+-})^2 e^{-2i\omega t} + (\rho'_{-+})^2 e^{2i\omega t}].$$

Il semble que le choix fait par Wangsness de l'expression (1), qu'il complète ensuite pour obtenir (2), repose sur une confusion. L'expression (1), ou celle qui en résulte lorsqu'on remplace les densités fines ρ_{ii} par les densités grossières P_i (2), sont valables dans l'espace Γ (espace des états du système entier : ici, spins et milieu). Or, dans le cas présent, il s'agit de calculer S en fonction de la matrice de densité *d'un spin*, c'est-à-dire de calculer S dans l'espace μ (espace des états d'un constituant élémentaire du système, ici d'un spin). L'expression de S dans l'espace μ est donnée par Landau et Lifchitz (3) :

$$(4) \qquad S = -k\,\mathrm{Tr}(\rho\log\rho).$$

[Landau et Lifchitz donnent (4) comme définition de l'entropie d'un sous-système *macroscopique* du système considéré. Mais, en étendant leur raisonnement, on obtient la même expression pour l'entropie moyenne d'un constituant élémentaire, ou mieux l'entropie du système divisée par le nombre de constituants élémentaires.] Cette expression est analogue à celle qui se déduit de la quantité H introduite par Boltzmann en théorie cinétique des gaz :

$$S = -kH = -k\int f\log f\,dp\,dq.$$

Elle ne conduit pas aux difficultés *a* et *b*. Elle possède de plus la propriété suivante, que ne possédaient pas (1, 2, 3) : en l'absence d'interactions spin-spin et spin-milieu, (4) est constante, car l'opérateur d'évolution est unitaire. Ce sont les interactions qui conduisent à un opérateur d'évolution non unitaire (dans μ), donc à une variation de l'entropie définie par (4). Ceci correspond au fait qu'en l'absence d'interactions, le système ne se relaxe pas, son entropie reste constante. L'expression (4) peut enfin être justifiée d'un point de vue thermodynamique : elle conduit en effet, pour un état de non-équilibre, à la même entropie que pour l'état d'équilibre qui serait caractérisé par les mêmes valeurs des variables internes (l'énergie exceptée), et réalisé à l'aide de champs externes en présence desquels les valeurs actuelles des variables internes sont des valeurs d'équilibre (4), (5). Cela tient à ce que la valeur d'une variable interne est donnée par $\langle Q \rangle = \mathrm{Tr}(Q\rho)$, et l'expression de l'opérateur Q ne change pas quand on passe de l'état de non-équilibre à l'état d'équilibre défini ci-dessus (à condition que Q soit indépendant de l'hamiltonien).

Puisque $\langle Q \rangle$ ne change pas dans les mêmes conditions, c'est donc que ρ est la même pour ces deux états; il faut donc que S ne dépende que de ρ, ce qui est le cas de (4), à l'exclusion de (1) ou (2) qui dépendent implicitement de l'hamiltonien « non perturbé ».

Dans le cas étudié par Wangsness, la définition (4) s'écrit :

$$S = -k \operatorname{Tr}(\rho \log \rho) = -k(r_+ \log r_+ + r_- \log r_-) \tag{5}$$

où r_+, r_- sont les valeurs propres de ρ' (et de ρ) :

$$r_\pm = \frac{1}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 - 4(\rho'_{++}\rho'_{--} - \rho'_{+-}\rho'_{-+})}\right) = \text{même fonction de } \rho.$$

L'expression (2) est donc incorrecte. Cherchons si elle est approximativement juste : posons (¹)

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \varepsilon & \delta \\ \delta^* & \frac{1}{2} - \varepsilon \end{pmatrix}$$

et supposons que $\varepsilon \ll 1$, $|\delta| \ll 1$, ce qui est toujours vrai en résonance nucléaire. La définition (2) de Wangsness donne alors :

$$S = k[\log 2 - 2\varepsilon^2 - \delta^2 - \delta^{*2}] \tag{6}$$

tandis que l'expression (5) que nous proposons donne :

$$S = k[\log 2 - 2\varepsilon^2 - 2\delta\delta^*]. \tag{7}$$

Même dans l'approximation définie pour le cas particulier de la résonance nucléaire, les définitions (2) et (5) donnent donc des résultats différents. En achevant le calcul par la même méthode que Wangsness, on en déduit — contrairement aux conclusions de cet auteur — que le principe de production minimum d'entropie n'est pas vérifié dans le cas étudié. Il semble que ceci soit dû à la présence du champ magnétique, qui modifie la forme des relations d'Onsager, dont le principe est une conséquence (⁶).

(*) Séance du 19 mars 1956.

(¹) *Phys. Rev.*, **101**, 1956, p. 1.

(²) *Voir* Tolman, *The principles of statistical mechanics*, Oxford, 1950.

(³) *Physique statistique*, Moscou-Léningrad, 1951,.

(⁴) Leontovitch, *Introduction à la thermodynamique*, Moscou-Léningrad, 1951.

(⁵) F. Lurçat, *Comptes rendus*, **240**, 1955. p. 166.

(⁶) de Groot, *Thermodynamics of irreversible processes*, Amsterdam, 1952.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Modèle de fluide relativiste décrivant les ondes du corpuscule de spin* o. Note de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une nouvelle décomposition du tenseur d'énergïe-impulsion d'une onde régie par l'équation de Klein-Gordon de façon à faire apparaître de nouvelles variables hydrodynamiques : une impulsion de Möller-Weyssenhoff non colinéaire à la vitesse, une rotation interne et des tensions non-symétriques. On se limite au cas où l'on n'a pas de champ extérieur.

L'équation des ondes du corpuscule de spin o se déduit du lagrangien de Klein-Gordon :

$$\mathcal{L} = \partial_\mu \Phi^* \partial_\mu \Phi + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \Phi^* \Phi.$$

On en tire l'équation :

$$\Box \Phi = \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \Phi^* \Phi$$

ainsi que le courant :

$$J_\mu = i(\Phi \, \partial_\mu \Phi^* - \Phi^* \, \partial_\mu \Phi)$$

et le tenseur d'énergie-impulsion (symétrique)

$$T_{\mu\nu} = \partial_\mu \Phi \partial_\nu \Phi^* + \partial_\mu \Phi^* \partial_\nu \Phi - \delta_{\mu\nu} \mathcal{L}.$$

En posant $\Phi = R\exp(iS/\hbar)$ et en introduisant la masse propre variable M_0 de M. Louis de Broglie telle que $M_0^2 c^2 = -(\partial_\mu S)(\partial_\mu S)$ [1] on obtient les équations de l'interprétation causale [2]

(J) $$(m_0^2 - M_2^0)\, c^2 = \hbar^2 \Box R/R,$$

(c) $$\partial_\mu (R^2 \partial_\mu S) = 0.$$

La représentation hydrodynamique habituelle de ces équations [3] [4] [5] introduit la densité de masse $\rho = -J_\mu J_\mu = M_0 R^2$. Le courant $J_\mu = R^2 \partial_\mu S$, la vitesse d'univers $u_\mu = \partial_\mu S/M_0$, $(u_\mu u_\mu = -c^2)$ et le tenseur d'énergie-impulsion

$$T_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2M_0}\left[2\left(R^2 \partial_\mu S \, \partial_\nu \frac{S}{\hbar^2} + \partial_\mu R \partial_\nu R\right) - \delta_{\mu\nu}(\partial_\lambda R \partial_\lambda R + R \Box R)\right]$$

que l'on décompose en un terme cinématique $\rho u_\mu u_\nu$, et un tenseur symétrique des tensions internes $\tau_{\mu\nu}$ composé des trois derniers termes. Nous introduirons au contraire [6], une impulsion d'univers g_μ différente de ρu_μ [7] et un tenseur des tensions dont toutes les composantes sont dans l'espace propre. On a ainsi : $T_{\mu\nu} = g_\mu u_\nu + \Theta_{\mu\nu}$ avec la condition $\Theta_{\mu\nu} u_\nu = 0$. L'impulsion est donnée par $-c^2 g_\mu = T_{\mu\nu} u_\nu$.

$$g_\mu = \frac{\hbar^2}{2M_0^2 c^2}\left\{-2(\partial_\lambda R_\lambda \, \partial_\lambda S)\, \partial_\mu R + \left[(\partial_\lambda R \, \partial_\lambda R) + R^2 (m_0^2 + M_0^2)\frac{c^2}{\hbar^2}\right] \partial_\mu S\right\}.$$

On voit qu'elle n'est pas en général colinéaire à la vitesse d'univers u_μ.

Il est intéressant de décomposer g_μ en composantes d'espace propre et de temps propre : $g_\mu = p_\mu + \mu_0 u_\mu$ avec $p_\mu u_\mu = 0$.

On a $\mu_0 c^2 = -g_\mu u_\mu$, μ_0 est la densité de masse de Weyssenhoff ([8]), ([9]), on trouve

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2 M_0^3 c^4} \left\{ \frac{R^2(\Box S)^2}{2} + M_0^2 c^2 \left[(\partial_\lambda R \, \partial_\lambda R) + R^2 (m_0^2 + M_0^2) \frac{c^2}{\hbar^2} \right] \right\}$$

$$p_\mu = \frac{\hbar^2}{2 M_0^4 c^4} R \Box S \left[M_0^2 c^2 \partial_\mu R - R \frac{\Box S}{2} \partial_\mu S \right]$$

μ_0 diffère de la densité $\rho_0 = R^2 M_0$ de M. L. de Broglie qui correspond, évidemment en première approximation à son dernier terme (en confondant m_0 et M_0). Si l'on représente le vecteur p_μ sur les axes de l'espace propre, on trouve

$$\vec{p} = \frac{\hbar^2}{2 M_0^2 c^2} \frac{\partial M_0}{\partial \tau} R \overrightarrow{\nabla R},$$

vecteur qui n'existe pas dans la représentation ordinaire.

Le fait que la quantité de mouvement ne soit pas nulle dans un système d'axes emportés par le mouvement local du fluide, montre que le fluide est doté d'une rotation interne.

Ce fait est confirmé par l'étude du tenseur des tensions internes

$$\Theta_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} - g_\mu u_\nu = \frac{\hbar^2}{2 M_0^3 c^2} \{ 2 M_0^2 c^2 \partial_\mu R \, \partial_\nu R - (\partial_\lambda R \partial_\lambda R + R \Box R)(\partial_\mu S \partial_\nu S + \delta_{\mu\nu} M_0^2 c^2) - R \Box S \partial_\mu R \partial_\nu S \}.$$

Le dernier terme n'est pas symétrique. Comme $T_{\mu\nu}$ est symétrique on a

$$g_\mu u_\nu - g_\nu u_\mu = 2 \Theta_{\underset{\vee}{\nu\mu}} = R \Box S (\partial_\mu R \, \partial_\nu S - \partial_\nu R \, \partial_\mu S) = p_\mu u_\nu - p_\nu u_\mu$$

formule qui exprime l'égalité d'un moment cinétique interne et d'un moment de torsion. On trouve facilement (en multipliant par u_μ)

$$2 \Theta_{\underset{\vee}{\nu\mu}} u_\mu = c^2 (g_\nu - \mu_0 u_\nu) = c^2 p_\nu.$$

De même, on a, pour la projection de $\Theta_{\mu\nu}$ sur le courant $\Theta_{\nu\mu} u_\nu = -c^2 p_\nu$. Ces formules montrent qu'on peut tirer du tenseur des tensions internes un vecteur d'espace propre $2\Theta_{\underset{\vee}{\nu\mu}} u_\mu = -\Theta_{\nu\mu} u_\nu$ qui détermine entièrement la rotation interne. Plus particulièrement si l'on utilise les axes de l'espace propre, le tenseur $\Theta_{\mu\nu}$ se décompose en un tenseur d'espace symétrique

$$\Theta_{ij} = \frac{\hbar^2}{2 M_0} [2 \partial_i R \, \partial_j R - \delta_{ij} (\partial_\lambda R \partial_\lambda R + R \Box R)]$$

qui n'intervient que dans l'écoulement du fluide et joue le rôle ordinaire des tensions de l'hydrodynamique classique, et un vecteur d'espace $\Theta_{4j} = icp_j$ qui représente une torsion et entretient l'impulsion de rotation interne. Toutefois cette décomposition n'est pas covariante.

On sait que le modèle hydrodynamique ordinaire de l'équation de Klein-Gordon donne à l'approximation nonrelativiste la représentation hydrodynamique bien connue de l'équation de Schrödinger ([12]). On montre facilement qu'il en est de même pour notre modèle.

En résumé, nous avons ici un modèle hydrodynamique qui diffère notablement de la représentation habituelle. La correspondance est donnée par les formules suivantes : $g_\mu u_\nu + \Theta_{\mu\nu} = M_0 R^2 u_\mu u_\nu + \tau_{\mu\nu}$ d'où en multipliant par u_μ : $(\Theta_{\mu\nu} - \tau_{\mu\nu}) u_\mu = (\mu_0 - M_0 R^2) u_\nu c^2$, pour les tensions et, en multipliant par u_ν : $\mu_0 - M_0 R^2 = \tau_{\mu\nu} u_\mu u_\nu / c^4$ pour les densités.

Notre modèle nous paraît présenter l'intérêt de mettre en évidence un tenseur des tensions facile à interpréter, et qui est dans l'espace propre, alors que la nature du tenseur $\tau_{\mu\nu}$ semble difficile à comprendre. L'équation de conservation $\partial_\nu \tau_{\mu\nu} = 0$ nous redonne alors la forme relativiste ordinaire des équations classiques de l'hydrodynamique pour un fluide doté de tensions, ce fluide étant décrit dans l'espace propre défini par son mouvement même. Mais alors l'existence d'une impulsion non colinéaire à la vitesse fait apparaître une rotation interne qui s'exprime par rapport à une origine entraînée par le courant, conformément aux idées de M. Louis de Broglie ([10]).

Il est remarquable qu'on soit amené à associer un fluide doté de rotation interne à un corpuscule de spin zéro. Mais en fait le spin de l'interprétation usuelle est une valeur propre d'un opérateur, qui n'intervient et ne prend la valeur zéro que lors d'une mesure ou d'une transition quantique, tandis que l'interprétation causale décrit l'évolution continue d'une réalité sous-jacente en termes de paramètres cachés. Si, comme le veut Weyssenhoff, on relie l'absence de spin à la symétrie du tenseur d'énergie-impulsion ([11]), on voit d'autre part que pour le fluide, celle-ci se traduit par le fait que la rotation interne et la torsion se compensent. On peut alors penser que le processus de la mesure fait intervenir globalement leur somme, qui est effectivement nulle.

([1]) *La physique quantique restera-t-elle indéterministe* (Gauthier-Villars), p. 45.

([2]) J. P. VIGIER, *Structure des microobjets dans l'interprétation causale*, Gauthier-Villars, p. 30.

([3]) L. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1118.

([4]) T. TAKABAYASI, *Progress of theoretical Physics*, 8, 1952, p. 143.

([5]) J. P. VIGIER, *loc. cit.* p. 40.

([6]) F. HALBWACHS, G. LOCHAK et J. P. VIGIER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 692.

([7]) WEYSSENHOFF, *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 8; MÖLLER, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 10, 1949, p. 5.

([8]) WEYSSENHOFF, *loc. cit.*

([9]) L. DE BROGLIE, *Théorie des particules de spin* 1/2, Gauthier-Villars, p. 56.

([10]) L. DE BROGLIE, *Théorie des particules de spin* 1/2, p. 42.

([11]) WEYSSENHOFF, *loc. cit.* L. DE BROGLIE, *ibid.*, p. 56. COSTA DE BEAUREGARD, *Thèse*.

([12]) MADELUNG, *Z. Physik*, 40, 1926, p. 332.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Particule libre à spin : utilisation du projecteur d'Umezawa et Visconti* [1] *dans notre formalisme covariant d'intégrales triples* [2]. Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Suite de notre précédente Note [3]. Remarque sur la particule vectorielle de spin 1. Complément à notre théorie [2] de la particule plongée dans un champ.

1. Pour la particule libre à spin obéissant aux équations de forme classique que nous avons rappelées en (7) et (8) dans notre précédente Note [3], Umezawa et Visconti [1] ont défini un opérateur $P(\underset{\rightarrow}{\partial})$ qui, multiplié à gauche par l'opérateur $2k_0\Lambda(\underset{\rightarrow}{\partial}) \equiv a_\lambda \underset{\rightarrow}{\partial^\lambda} + k_0$, donne à un facteur près le gordonien. On s'assure aisément, sur la forme indiquée par Umezawa et Visconti [1], que ψ désignant une solution de l'équation de la particule à spin, et le facteur étant convenablement ajusté, $P\psi = \psi$. Autrement dit, dans l'espace abstrait des solutions φ de l'équation de Gordon, $P^2 = P$: l'opérateur d'Umezawa et Visconti est un projecteur, projetant toute solution de l'équation de Gordon suivant une solution de l'équation de la particule à spin ; nous avons rappelé [3] les expressions de P dans les cas du spin 1/2 et 1. En appliquant $P(k)$ à une fonction arbitraire sur l'hyperboloïde η des fréquences et nulle en dehors de η, l'on obtient la solution générale $\zeta(k)$ de l'équation de la particule à spin.

De par sa forme même, P peut être écrit comme un polynome en Λ de degré $2s$ (s, valeur du spin maximum). $1 - P$ étant le projecteur orthogonal à P, l'on a

$$(1 - P)\psi(x) = 0; \tag{20}$$

donc $1 - P$ est un polynome en Λ de degré $2s$ sans terme constant. Dans les cas $s = 1/2$ et $s = 1$, l'on a respectivement

$$1 - P = \Lambda, \qquad 1 - P = \Lambda(2\Lambda + 3). \tag{21}$$

Récrivons les formules (16) et (18) résolvant le problème de Cauchy et le problème homologue dans l'espace k :

$$\psi(x) = \langle P(\partial)\, D(x - x') \mid \psi(x') \rangle_{\sigma'}, \tag{22}$$

$$\zeta(k) = \langle P(k)\, D(k, k') \mid \zeta(k') \rangle_{\eta}, \tag{23}$$

ainsi que les définitions des fonctions D

$$\begin{aligned} -D(x' - x'') = D(x'' - x') &\doteq \langle e(-kx') \mid e(-kx'') \rangle_{\eta} \\ &= \langle D(x - x') \mid D(x - x'') \rangle_{\sigma}, \end{aligned} \tag{24}$$

$$D(k', k'') = D(k'', k') = \langle e(k'x) \mid e(k''x) \rangle_\sigma = \langle D(k, k') \mid D(k, k'') \rangle_{\eta}, \tag{25}$$

ces dernières entendues au sens gordonien (1) et (2). Nous pouvons récrire (24)

et (25) suivant

(26) $$P(\partial')D(x'-x'')=P(\partial'')D(x''-x')=\langle P(k)e(-kx')\,|\,P(k)e(-kx'')\rangle_{\eta}$$
$$=\langle P(\partial)D(x-x')\,|\,P(\partial)D(x-x'')\rangle_{\sigma},$$

(27) $$P(k')D(k',k'')=P(k'')D(k',k'')=\langle P(\partial)e(k'x)\,|\,P(\partial)e(k''x)\rangle_{\sigma}$$
$$=\langle P(k)D(k,k')\,|\,P(k)D(k,k'')\rangle_{\eta};$$

les formules (22), (23), (26), (27) s'entendent soit au sens gordonien (1) et (2), soit au nouveau sens impliquant les matrices de spin (9) et (10). Toute notre précédente théorie ([2]) se trouve ainsi étendue au cas où l'on utilise le formalisme du spin.

2. Toutes les équations de la particule vectorielle de spin 1 de masse propre non nulle dérivent des équations

(28) $$(\partial_{\lambda}^{\lambda}-k_0^2)A_{\mu}=0,\qquad \partial_{\lambda}A^{\lambda}=0;$$

(28_1) étant l'équation de Gordon, montrons que (28_2) joue le rôle d'équation de la particule à spin, le projecteur correspondant étant l'opérateur figurant dans les formules de non-commutation du A_{λ} de M. L. de Broglie ([4])

(29) $$P^{\lambda\mu}=\delta^{\lambda\mu}-\frac{1}{k_0^2}\partial^{\lambda\mu};$$

appliqué à tout quadrivecteur B_{μ} solution de l'équation de Gordon, l'opérateur (29) le transforme en

(30) $$A_{\lambda}=P_{\lambda\mu}B^{\mu}$$

satisfaisant à la condition de Lorentz. De plus, $P^2=P$ en ce sens que

(31) $$P^{\lambda\mu}P_{\mu\nu}=P_{\nu}^{\lambda},$$ Q. E. D.

3. Si la particule est plongée dans un champ, le formalisme des intégrales de Fourier est nécessairement quadruple ([2]). Montrons ici, d'une manière générale, que la condition nécessaire et suffisante de l'orthogonalité de deux solutions de l'équation des ondes au sens classique

(32) $$i\iiint_{\sigma}\bar{\psi}^a a_{\lambda}\psi^b\,d\sigma^{\lambda}=0$$

est leur orthogonalité au sens quadridimensionnel

(33) $$\iiiint\bar{\psi}^a\psi^b\,dx^4=\iiiint\bar{\zeta}^a\zeta^b\,dk^4=0.$$

Effectuons une transformation unitaire de Schwinger ([5]) pour passer en représentation d'interaction, c'est-à-dire aux équations de la particule libre. Les formes de (32) et (33) ne changent pas, mais (32) vient en coïncidence avec

(34) $$\iiint_{\eta}\bar{\zeta}^a\zeta^b\varepsilon(k)\,d\eta=0,$$

dont, au commutateur de signe $\varepsilon(k)$ près, l'intégrand est le même que celui de (33_2). Pour nous débarrasser du $\varepsilon(k)$, restreignons-nous aux solutions qui, une fois transformées au cas de la particule libre, ont leurs fréquences d'un signe déterminé; alors, à un problème près de normalisation que nous avons discuté ([2]), les deux définitions (32) et (33) de l'orthogonalité se réduisent l'une à l'autre. Autrement dit, sous la condition qui vient d'être précisée, il y a équivalence entre la définition classique de l'orthogonalité et celle impliquée dans le formalisme de Feynman ([6]), pour traiter par exemple de l'émission-absorption dipolaire, de l'effet Raman, etc.

([1]) *Nuclear Physics* (sous-presse)
([2]) *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 770-780.
([3]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1581.
([4]) *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949, p. 119, équ. (68).
([5]) *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 1439-1461.
([6]) *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 749-759 et 769-789.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur les champs quantifiés de particules à spin quelconque. Relations de commutation.* Note de M. **Robert Potier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nos Notes précédentes ([1]), ([2]) ont jeté les bases d'une méthode très générale de quantification des champs. Nous nous proposons, ici, de l'appliquer aux champs quelconques de particules à spin. Soit (H) l'espace fonctionnel de tous les états à énergie positive de la particule P. (H) est en général formé du produit de sous-espaces où la norme est tantôt définie positive, tantôt définie négative.

Les fonctions d'onde ψ sont réputées appartenir à (H) si leurs projections sont de norme finie sur chacun des sous-espaces de (H). (H) est laissé invariant dans son ensemble par les rotations propres de Lorentz.

Deux cas sont à distinguer :

1° *Aucune antiparticule n'est associée à la particule* P. Alors, le vecteur d'état représentant un ensemble de particules P, en nombre indéterminé, est formé de la suite infinie de tenseurs covariants, soit symétriques (bosons) soit antisymétriques (fermions) :

$$\Psi_0\ (\text{vide}),\ \Psi_k,\ \Psi_{k_1 k_2},\ \ldots,\ \Psi_{k_1, k_2, \ldots, k_n},\ \ldots.$$

La fonction d'onde superquantifiée de la particule P s'écrit :

$$(1)\qquad \psi(x) = \sum_k \psi_k(x)\, \mathcal{B}(k) + \psi^k(x)\, \mathcal{A}(k).$$

L'expression (1) est imposée par la condition d'hermiticité, qu'on peut déduire de la formule donnant le produit scalaire de deux vecteurs d'état :

(2) $$\langle \Phi \mid \Psi \rangle = \sum_{n,(i_1, i_2, \ldots, i_n)} \Phi^{i_1, i_2, \ldots, i_n} \Psi_{i_1, i_2, \ldots, i_n}$$

et de l'hypothèse que la substitution $\psi \rightarrow \bar{\psi}$ (conjuguée au sens d'Elie Cartan) change les éléments de matrice en leurs complexes conjugués.

La fonction $\psi(x)$ vérifie les relations de commutation :

(3) $$[(\psi(x))_\alpha, (\bar{\psi}(x'))_\beta]_\mp = \sum_k (\psi^k(x))_\alpha (\bar{\psi}_k(x'))_\beta \mp (\psi_k(x))_\alpha (\bar{\psi}^k(x'))_\beta$$

où $\psi^k = \Sigma g^{h*k} \psi_h$

Le second membre de (3) est indépendant de la base choisie dans (H), donc :

(4) $$[(\psi(x))_\alpha, (\bar{\psi}(x'))_\beta]_\mp = S_{\alpha\beta}(x, x')$$

Les $S_{\alpha\beta}$ de (4) doivent être calculées dans chaque cas particulier. Quand les particules P sont libres, et si les équations d'onde sont autoconjuguées, $\psi(x)$ est solution des équations d'onde, et les $S_{\alpha\beta}$ peuvent se rattacher aux propagateurs $S^\mu(x - x')$ que nous avons précédemment introduits ([3]).

On peut en effet montrer que, quelle que soit la solution $\psi(x)$ des équations d'onde, et même en présence de champs extérieurs, on a :

(5) $$(\psi(x))_\beta = \iiint_{\sigma'} S^\mu_{\beta\gamma}(x, x')(\psi(x'))_\gamma \, d\sigma'_\mu$$

Avec

(6) $$S^\mu_{\beta\gamma}(x, x') = \sum_{k, \alpha} A^\mu_{\alpha\gamma}(\bar{\psi}^k_{(x')})_\alpha (\psi_k(x))_\beta$$

Les $A^\mu_{\alpha\gamma}$ étant les constantes intervenant dans la définition du quadrivecteur courant de divergence d'univers nulle.

(7) $$\rho^\mu(\bar{\psi}, \varphi) = \sum_{\alpha, \beta} A^\mu_{\alpha\beta}(\bar{\psi})_\alpha (\varphi)_\beta.$$

Dans (6), la sommation sur k est étendue à tous les états d'énergie positive et négative. (H) est donc complété à cette occasion par les solutions à énergie négative des équations d'onde de P.
on montre alors que :

(8) $$\left[\sum_\alpha A^\mu_{\alpha\gamma}\big(\bar{\psi}(x')\big)_\alpha, \big(\psi(x)\big)_\beta\right]_\mp = S^\mu_{\beta\gamma}(x, x') = S^\mu_{\beta\gamma}(x - x')$$

(S^μ ne dépend que de $x - x'$ quand P est libre).

De (8), on peut déduire :

(9) $$\iiint_\sigma \left[\sum_\alpha A^\mu_{\alpha\gamma}\big(\bar{\psi}(x')\big)_\alpha, \big(\psi(x)\big)_\beta\right] d\sigma_\mu = \delta_{\beta\gamma},$$

pourvu que le point x' soit sur σ.

C'est la relation de commutation démontrée par Schwinger dans le cas de l'électron ([4]).

2° *La particule* P *est associée à une antiparticule* P'.

Le vecteur d'état représentant un ensemble de particules P et d'antiparticules P' en nombre indéterminé est formé d'un tableau infini de tenseurs $\Psi_{k_1, k_2, \ldots, k_n; k'_1, k'_2, \ldots, k'_{n'}}$ (ou $\Psi_{n;n'}$, en abrégé). Parmi ces tenseurs figure encore le scalaire Ψ_0, représentant le vide. Dans $\Psi_{n;n'}$, les indices tensoriels covariants $k_1, k_2, \ldots, k_n$ sont relatifs à l'espace (H) des états à énergie positive de P, tandis que les indices covariants $k'_1, k'_2, \ldots, k'_{n'}$ sont relatifs à l'espace (H') des états à énergie positive de P'.

En général, (H) et (H') sont essentiellement distincts : par exemple, quand P et P' sont chargées et qu'il existe un champ extérieur, ou bien quand les équations d'onde de P ne sont pas autoconjuguées. Dans ce qui suit, nous traitons le problème en général.

La fonction $\psi^{k'} = \sum_h g^{h^* k'} \tilde{\psi}_h$ appartient au prolongement de l'espace (H) (états à l'énergie négative de P). Donc

$$\psi(x) = \sum_k \psi_k(x)\, \mathcal{B}(k) + \sum_{k'} \psi^{k'}(x)\, \mathcal{A}(k') \tag{10}$$

obéit aux équations de P, tandis que

$$\tilde{\psi}(x) = \sum_k \psi^k(x)\, \mathcal{A}(k) + \sum_{k'} \psi_{k'}(x)\, \mathcal{B}(k') \tag{11}$$

obéit aux équations de P'.

Dans (10) et (11), si P est un fermion, les coefficients a et b intervenant dans la définition des opérateurs $\mathcal{B}(k)$, $\mathcal{A}(k)$, $\mathcal{B}(k')$, [*cf.* ([2])], sont multipliés par $(-1)^{n'}$, et ceux intervenant dans celle des $\mathcal{A}(k')$ par $(-1)^{(n'+1)}$.

Les fonctions $\tilde{\psi}(x)$ et $\psi(x)$ obéissent à des relations de commutation du type

$$\left[\left(\tilde{\psi}(x')\right)_\alpha, \left(\psi(x)\right)_\beta\right]_\mp = S_{\alpha\beta}(x, x') \tag{12}$$

analogues à (4).

On peut également démontrer

$$\left[\sum_\alpha A^\mu_{\alpha\gamma}\left(\tilde{\psi}(x')\right)_\alpha, \left(\psi(x)\right)_\beta\right]_\mp = S^\mu_{\beta\gamma}(x, x'), \tag{13}$$

$S^\mu_{\beta\gamma}(x, x')$ étant toujours définie par (6).

Les relations (13) sont valables, même dans le cas où P est liée. De même, la relation

$$\iiint_\sigma \left[\sum_\alpha A^\mu_{\alpha\gamma}\left(\tilde{\psi}(x')\right)_\alpha, \left(\psi(x)\right)_\beta\right]_\mp d\sigma_\mu = \delta_{\beta\gamma} \tag{14}$$

est vérifiée.

Pour la démonstration de (13), (14), (8) et (9), il faut supposer :

a. Que l'on peut se donner arbitrairement $\psi(x)$ sur σ, tout en respectant l'équation d'ondes de P.

b. Que les bosons sont les particules de spin entier, et les fermions les particules de spin demi-entier.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 470.
(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 878.
(3) *Journal de Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 688-692.
(4) J. SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1439-1461.

MÉTROLOGIE. — *Le lissage des lois expérimentales non formulées, par une opération de moyenne n'apportant aucun trouble artificiel.* Note de M. **PIERRE VERNOTTE**, présentée par M. Albert Pérard.

Un tronçon de courbe expérimentale, comprenant M points, est assimilé à un polynome du second degré, par lequel on calcule, dans des conditions qui rendent minimum l'influence de l'imprécision des mesures, l'ordonnée régularisée la mieux déterminée, dont le rang est voisin de M/3. La méthode évite l'apparition d'une ondulation artificielle qui est le risque de toute méthode de moyenne.

Nous avons indiqué, dans une Note antérieure (1), que l'étude d'un phénomène dont la théorie n'était pas encore faite, se bornait nécessairement au tracé le plus régulier possible de la courbe expérimentale; alors que le véritable but du tracé d'une telle courbe était normalement la recherche, la plus précise possible, d'un caractère de cette courbe lié à une *grandeur physique* à déterminer. La véritable solution serait de faire usage du *principe de régularité* tel que nous l'avons introduit (2); malheureusement, cela nécessiterait une machine à calculer, de principe d'ailleurs simple, mais non réalisée. On doit donc se contenter de remplacer chaque ordonnée par une moyenne d'ordonnées contiguës, mais cela présente le double inconvénient, signalé depuis longtemps, d'introduire, dans la courbe lissée, une erreur proportionnelle à la courbure, et une *ondulation lente* dénuée d'objectivité. La théorie très parlante que nous avons donnée (3) permet de réduire notablement les dégâts, d'une part, en retranchant de la donnée expérimentale une loi algébrique ayant à peu près la même distribution de courbure, d'autre part, en ne faisant porter les moyennes que sur un groupe très restreint d'ordonnées. Seulement cette solution, théoriquement satisfaisante, serait d'un emploi trop pénible, et c'est pourquoi nous présentons ici autre chose.

Un simple examen, éclairé par ce que l'on sait de la précision des mesures et de la nature du phénomène étudié, indique quelle allure générale il faut reconnaître au graphique expérimental, en même temps qu'il précise

quelle longueur minimum doit présenter un tronçon pour que son allure générale soit définie et conforme à l'allure générale de la courbe. Soit M le nombre des points dudit tronçon (les abscisses sont supposées équidistantes). Tirant parti, et de sa faible longueur, et de la remarquable aptitude d'un polynome du second degré à représenter un arc expérimental non exceptionnel, nous représentons ce tronçon, par une loi $(Ax^2 + Bx + C)$, et ce, d'après la procédure que nous avons donnée depuis 15 ans en de nombreuses publications, et qui consiste à calculer A, B, C par des formes linéaires et homogènes des ordonnées expérimentales, dont les coefficients sont *aussi petits que possible* en valeur absolue, ce qui réduit beaucoup l'influence néfaste des imprécisions. ξ étant l'abscisse, comptée par rapport à l'origine du tronçon, d'un point de ce tronçon, on détermine par tâtonnement, pour chaque ξ, étant donné M, la répartition des M ordonnées en trois groupes (il y a trois paramètres à déterminer) affectés chacun d'un coefficient unique, telle que, dans l'expression $(A\xi^2 + B\xi + C)$, les ordonnées expérimentales figurent avec le plus petit coefficient possible en valeur absolue; et l'on détermine ensuite pour quelle valeur ξ_m de ξ ce plus petit coefficient est minimum. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, l'ordonnée régularisée $\bar{y}_{\xi_m}$, déterminée ainsi avec le moins d'imprécision qu'il est possible, n'est pas l'ordonnée du point milieu : elle semble se situer vers le tiers du tronçon. Ces calculs qui seraient fort longs, se font *a priori* une fois pour toutes.

Le tronçon de M points sert à calculer $(\bar{y}_{\xi_m})$. On régularise successivement les ordonnées contiguës en déplaçant le tronçon à chaque fois. Les points compris entre les abscisses O et m d'une part, $P - M + m$ et $P - 1$ d'autre part, P étant le nombre total des points, restent en dehors du lissage. On réduit ces intervalles morts à $(m + 1)$ points à chaque bout, en recommençant en partant du dernier point et remontant vers le premier, et pour les ordonnées ainsi régularisées deux fois on adopte la moyenne des deux lissages. Mais la question des deux groupes de $(m + 1)$ points restant aux bouts pose le seul problème grave, grave parce que l'incertitude qui entache ces points ne peut être compensée par des points contigus puisqu'on est aux bords de l'intervalle expérimental, en sorte que, là, le lissage risque d'être grossier et même faux. Et d'autre part on ne peut laisser tomber ces groupes de points, car nous avons expliqué [1] qu'il était inadmissible de réduire l'intervalle expérimental à chaque lissage successif. On se tire d'affaire en calculant les ordonnées régularisées en cause, à chaque bout, exceptionnellement par un même tronçon, selon la formule trouvée la plus favorable.

Si M n'était pas pris assez grand, on ne ferait qu'arrondir des accidents non objectifs. Si l'imprécision se trouvait très grande, l'application de la méthode serait difficile parce qu'il suffirait d'un changement insignifiant,

dans la répartition des trois groupes constituant le tronçon, pour changer du tout au tout l'allure de la loi représentative ($Ax^2 + Bx + C$), du fait de la valeur notable de chacune des incertitudes expérimentales ([3]).

Cette méthode, appliquée trois ou quatre fois de suite, donne normalement des résultats excellents que l'on contrôle, mieux que par un graphique, par l'allure très tranquille des différences secondes. Pourtant c'est une méthode de moyenne qui aurait dû introduire une ondulation artificielle. Mais on calcule, non pas de simples valeurs moyennes, mais des retouches qui tiennent compte de la courbure réelle. Or, la théorie que nous avons faite ([1]) montrait que la naissance de l'ondulation artificielle était due à la cause même qui entraînait l'altération de la courbure par la prise des moyennes arithmétiques. La courbure générale n'étant pas altérée, l'ondulation n'apparaît pas, tout au moins en première approximation. Et cette explication est si juste que, si l'on regarde attentivement les différences secondes qui donnent, en gros, la courbure de la courbe expérimentale, on y trouve l'ondulation redoutée, précisément parce que si l'altération de la courbure est évitée pour y, on ne supprime en rien l'altération de courbure de la courbure. Ceci souligne que la méthode de dépouillement doit toujours être strictement *adaptée* à ce que l'on veut déterminer, et qu'en particulier si l'on n'a en vue que le lissage de y, on ne peut creuser les résultats de ce lissage pour en tirer le lissage de la dérivée seconde.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1866.
(2) *Publ. Scient. Techn. Min. Air*, n° 307.
(3) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 735.

THERMODYNAMIQUE. — *Identité du théorème de l'énergie utilisable et des théorèmes de Carnot et de Clausius.* Note (*) de M. **Raymond Marchal**, présentée par M. Georges Darrieus.

1. En partant du principe de l'impossibilité de réaliser le mouvement perpétuel de deuxième espèce, on peut établir l'existence de la fonction *énergie utilisable* E.

Soit en effet un système homogène défini par ses variables d'état (pression p; température T). En le mettant en relation avec l'atmosphère définie par sa pression p_a et sa température T_a, on peut en tirer un travail $\mathfrak{T}$ non nul sauf, en général, si simultanément $p = p_a$, $T = T_a$. $\mathfrak{T}$ dépend de l'organisation de l'opération et se trouve maximum quand l'évolution est réversible. En effet, soit E le travail recueilli dans ce dernier cas. Utilisant la réversibilité, nous faisons décrire au système le circuit $\mathfrak{T} \rightarrow$ E qui, en vertu du principe général, ne peut

donner un travail positif (il n'y a qu'une source, l'atmosphère). On a donc

$$\mathfrak{T} - E \leqq 0.$$

Si $\mathfrak{T}$ était lui-même obtenu par une voie réversible en décrivant le circuit $E \to \mathfrak{T}$, on aurait

$$E - \mathfrak{T} \leqq 0, \qquad \text{d'où} \qquad E = \mathfrak{T}.$$

Ce raisonnement établit l'existence d'une fonction E des variables p, T, p_a, T_a, jouissant des propriétés suivantes :

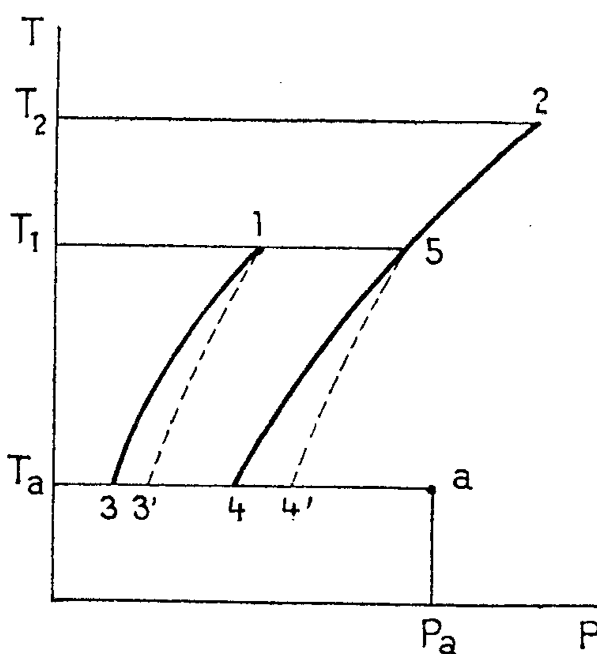
a. Le travail qu'on recueille en ramenant le système des conditions p, T à p_a, T_a est égal à E quand la voie suivie est réversible, quelle que soit cette voie;

b. Si la voie n'est pas réversible, le travail $\mathfrak{T}$ recueilli est inférieur à E;

c. Si le système n'est en relation qu'avec l'atmosphère, E ne peut que décroître.

La fonction E est l'*énergie utilisable* du système.

2. Soient (*figure*), dans le plan p, T deux points quelconques 1 et 2 représentatifs de l'état du fluide. En désignant par a le point de coordonnées p_a, T_a,



le premier principe, appliqué au trajet réversible 1, 3, a, 4, 2 qui les relie (1, 3; 4, 2 : adiabatiques réversibles), permet d'évaluer la variation E_{12} de l'énergie utilisable quand on passe de 1 à 2 :

$$E_{12} = E_{1a} - E_{2a} = U_1 - U_2 + Q_3^4 + p_a(V_1 - V_2)$$

(Q_3^4, chaleur cédée réversiblement par l'atmosphère au fluide selon le trajet 3, 4).

La description directe du trajet 1, 5, 2 délivrerait le travail

$$\mathfrak{T} = U_1 - U_2 + Q_1^5 + p_a(V_1 - V_2)$$

mais à condition de fournir la chaleur Q_1^5 à la température T_1 en empruntant à l'atmosphère une quantité de chaleur $Q_{3'}^{4'}$ au moyen d'une pompe à chaleur

réversible quelconque consommant le travail

$$\mathcal{T}_p = Q_1^5 - Q_{3'}^{4'},$$

ce qui laisse le travail net :

$$\mathcal{T} - \mathcal{T}_p = U_1 - U_2 + Q_{3'}^{4'} + p_a(V_1 - V_2).$$

L'équivalence avec l'expression initiale de l'énergie utilisable E_{12} implique que $Q_{3'}^{4'} = Q_3^4$, c'est-à-dire l'équivalence, quant au rapport des quantités de chaleur échangées entre les sources chaude et froide, de toutes les machines réversibles : c'est le Principe de Carnot.

En définissant l'échrelle des températures par la valeur commune T_1/T_a de ce rapport, on arrive à l'échelle thermodynamique de lord Kelvin et l'on montre, selon une méthode classique, l'identité de cette échelle avec celle du thermomètre à gaz parfait.

3. On peut définir l'entropie S par les conditions suivantes :

a. S est constante le long d'une adiabatique réversible;

b. S est définie, le long de l'adiabatique réversible 1, 3 par

$$Q_3^a = T_a(S_a - S_3)$$

et l'on a, entre les points 1 et 2, la relation

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_3^4}{T_a} = \frac{E_1 - E_2 - (U_1 - U_2) - p_a(V_1 - V_2)}{T_a},$$

ce qui montre que S est une fonction des variables d'état et que $S_2 - S_1 = \int dQ/T$, l'intégrale étant prise le long du contour réversible 1, 3, 4, 2. La définition, rappelée au paragraphe 2, de la température thermodynamique étend cette propriété au contour 1, 5, 2. Quant à la généralisation à un contour quelconque, elle résulte immédiatement d'une décomposition de ce trajet en une suite d'éléments infiniment petits d'isothermes et d'adiabatiques.

Si le système est isolé, c'est-à-dire s'il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'atmosphère, si $p_a(V_1 - V_2) = 0$, s'il n'y a pas production de travail extérieur : $U_1 - U_2 + p_a(V_1 - V_2) = 0$ et comme $E_2 \leqq E_1$, l'entropie d'un système isolé ne peut que croître : c'est le théorème de Clausius.

4. Le raisonnement précédent montre que les théorèmes de Carnot et de Clausius peuvent être considérés comme des conséquences du théorème de l'énergie utilisable. En général, on procède en sens inverse et l'on établit que

$$E = [U - T_a S + p_a V]_2^1.$$

Les trois théorèmes de Carnot, de Claudius et de l'énergie utilisable sont donc rigoureusement équivalents et expriment, sous trois formes mathématiques différentes, mais également complètes, le deuxième principe de la thermodynamique. On constate qu'il sera, en général, avantageux d'utiliser la forme de

Clausius pour les systèmes isolés, celle de Carnot pour les machines cycliques à deux sources et le théorème de l'énergie utilisable pour les machines en relation avec l'atmosphère, c'est-à-dire en fait dans la plupart des cas, notamment pour les moteurs à combustion interne (à pistons, à turbines, statoréacteurs et pulsoréacteurs d'aviation), ce qui confère à cette dernière forme du deuxième principe une très grande importance pratique.

(*) Séance du 19 mars 1956.

MAGNÉTISME. — *Mesure des susceptibilités magnétiques principales des cristaux de benzène, entre* —180 *et* —2° C. Note de M. **Jean Hoarau**, Mlle **Nicole Lumbroso** et M. **Adolphe Pacault**, présentée par M. Paul Pascal.

On a mesuré les susceptibilités principales du cristal de benzène à différentes températures. On en a déduit, en particulier, les susceptibilités de la molécule à 270° K : $K_1 = K_2 = -34{,}9 . 10^{-6}$, $K_3 = -94{,}6 . 10^{-6}$ et l'anisotropie moléculaire à cette même température : $\Delta K = -59{,}7 . 10^{-6}$.

Aucune détermination expérimentale de l'anisotropie de la molécule de benzène n'avait été effectuée jusqu'à présent. Or toutes les anisotropies des composés aromatiques, calculées par la méthode de London, se référaient à celle du benzène, pour laquelle on adoptait des valeurs assez différentes : $\Delta K = -54 . 10^{-6}$ (1), $\Delta K = -61{,}9 . 10^{-6}$ (2).

L'anisotropie magnétique a été déterminée à partir du couple maximum exercé par un champ magnétique uniforme sur un cristal (3) au moyen d'un appareil construit par l'un de nous (4).

Les mesures ont porté sur une vingtaine de monocristaux, préparés par MM. Gay et Lemanceau, à qui nous devons également le repérage des axes cristallographiques.

Le benzène cristallisant dans le système orthorhombique, les axes principaux d'aimantation sont confondus avec les axes cristallographiques *a*, *b*, *c*; il leur correspond les susceptibilités magnétiques principales χ_a, χ_b, χ_c.

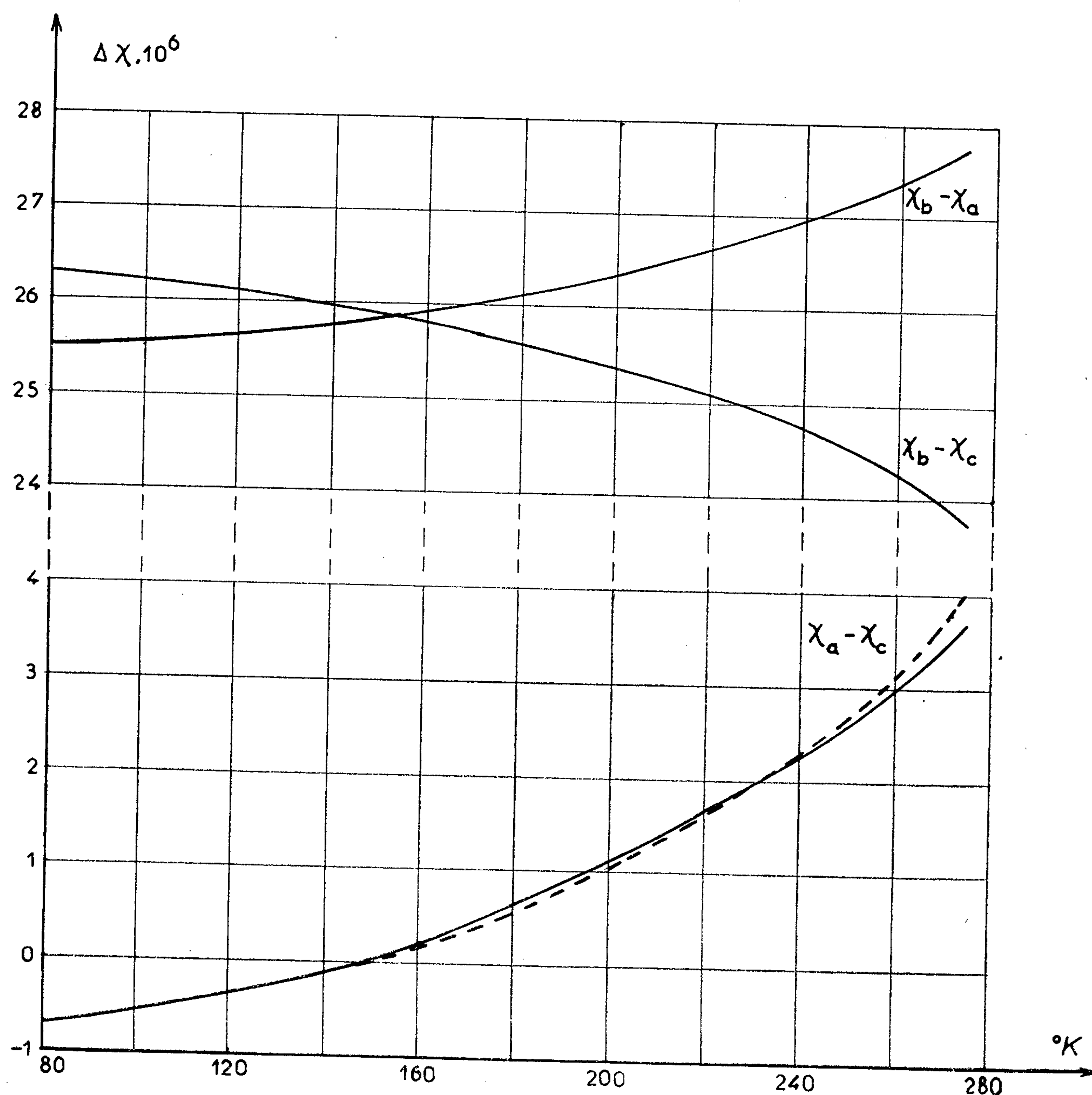
Les mesures effectuées en suspendant le cristal respectivement par chacun de ces axes conduisent donc directement aux anisotropies $\chi_b - \chi_c$, $\chi_c - \chi_a$, $\chi_a - \chi_b$. Nous avons rassemblé, dans la figure ci-contre, les courbes donnant ces anisotropies en fonction de la température. L'erreur absolue sur ces résultats n'excède pas $\pm 0{,}1 . 10^{-6}$.

On remarque le bon accord entre la valeur $\chi_a - \chi_c$ obtenue par une mesure directe et celle calculée par la relation

$$\chi_a - \chi_c = (\chi_b - \chi_c) - (\chi_b - \chi_a) \qquad \text{(courbe en pointillés)}.$$

On constate également que, dans le domaine de température étudié, les

variations d'anisotropie sont importantes et que, en particulier, l'anisotropie $\chi_c - \chi_a$, qui est beaucoup plus faible que les deux autres, change de signe; elle s'annule pour une température voisine de 150° K : l'ellipsoïde des susceptibilités cristallines est alors de révolution.



Nous avons mesuré la susceptibilité moyenne du benzène à 293° K :

$$\bar{\chi}_M = -(54,8 \pm 0,1).10^{-6}.$$

Nous avons vérifié en outre les travaux d'Oxley ([5]) selon lesquels la susceptibilité moyenne ne subit pas de variation supérieure aux erreurs d'expérience lors de la solidification. Il semble également légitime d'admettre que celle-ci ne varie pas jusqu'à la température de l'azote liquide ([5]), ([6]). Dans ces conditions, on peut calculer les susceptibilités principales du cristal à n'importe quelle température comprise entre 80 et 270°K. On trouve, par exemple, pour les trois températures suivantes

T° K.	$-\chi_a.10^{-6}$.	$-\chi_b.10^{-6}$.	$-\chi_c.10^{-6}$.
80	63,0	37,5	63,8
261	64,9	37,5	61,9
270	65,3	37,6	61,5

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus sur les mêmes cristaux par mesure directe de chacune des trois susceptibilités principales au moyen d'un appareil électronique. Les susceptibilités mesurées à 261°K dans ces conditions sont en effet ([7]) :

$$\chi_a = -65,2.10^{-6},\quad \chi_b = -37,9.10^{-6},\quad \chi_c = -61,3.10^{-6}.$$

Une étude récente du cristal de benzène aux rayons X ([8]) faite à 270° K permet de calculer à cette température les susceptibilités principales de la molécule de benzène.

On trouve

$$K_1 = K_2 = -34,9.10^{-6},\quad K_3 = -94,6.10^{-6}.$$

On sait que les variations des susceptibilités du cristal avec la température peuvent s'expliquer par la variation de l'orientation des molécules au sein du cristal et par l'existence d'oscillations thermiques des molécules ([3]). Il est facile de voir que dans le cas du benzène, cette deuxième hypothèse seule ne permet pas d'expliquer les variations obtenues en admettant un ordre de grandeur raisonnable pour l'amplitude d'oscillation des molécules. Une discussion sur l'importance relative des deux phénomènes et l'évaluation des susceptibilités principales de la molécule de benzène à différentes températures sera publiée ultérieurement.

(1) K. S. Krishnan, B. C. Guha et S. Banerjee, *Trans. Roy. Soc. London*, A 231, 1933, p. 235.
(2) K. Lonsdale et K. S. Krishnan, *Proc. Roy. Soc. London*, A 156, 1936, p. 597.
(3) K. S. Krishnan et S. Banerjee, *Trans. Roy. Soc. London*, A 234, 1935, p. 265.
(4) N. Lumbroso, *Thèse*, Paris, 17 juin 1955.
(5) A. E. Oxley, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A 214, 1914, p. 109.
(6) J. Hoarau, *Thèse*, Paris, 1954.
(7) A. Pacault, B. Lemanceau et J. Joussot-Dubien, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1305.
(8) E. G. Cox et S. A. S. Smith, *Nature*, 173, 1954, p. 75.

ÉLECTRONIQUE. — *Étude d'une bascule à quatre positions d'équilibre par les méthodes de l'Analyse topologique*. Note (*) de M. **Lefteri Sideriades**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'appui de la théorie énoncée dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la synthèse d'une telle bascule et conçu sa réalisation expérimentale. Le compromis à réaliser dans le choix des nombreux paramètres en présence s'est avéré difficile.

Dans notre approximation quadratique portant sur les éléments non

linéaires des lampes, nous avons supposé que la caractéristique dynamique, extraite de la surface $i_p(v_g, v_p)$ était une branche de parabole dont le sommet correspondait à la coupure de la lampe pour la haute tension plaque considérée. Il a fallu réaliser un quadripole non linéaire actif, équivalent à cette même lampe, avec en plus, au-delà de la coupure, une autre branche parabolique rigoureusement symétrique de la première. Nous avons réalisé avec M. Brunel, ce quadripole par un montage approprié. Le graphique 1 montre les écarts entre la parabole théorique et la courbe expérimentale.

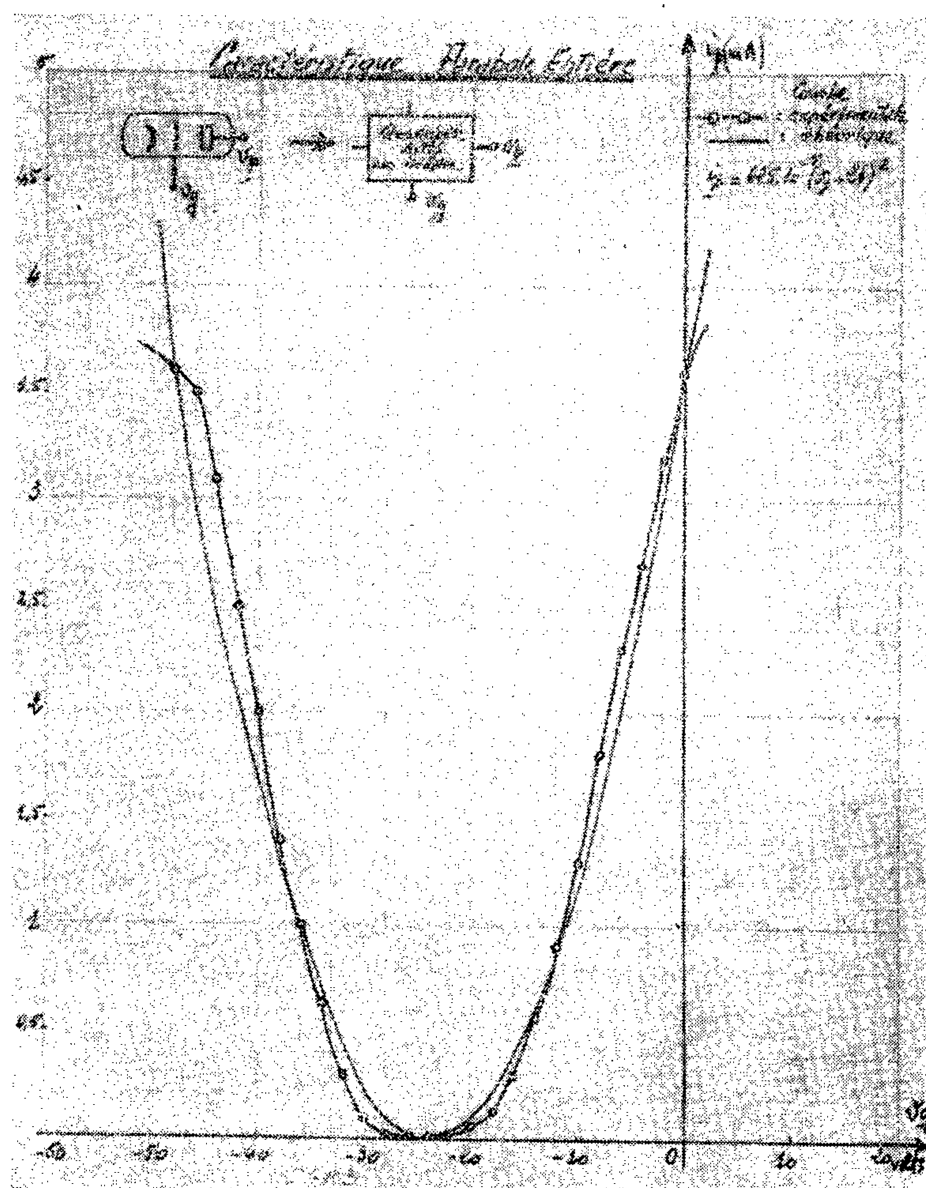


Fig. 1.

On a donc de ce fait quadruplé du point de vue surface le domaine actif de non-linéarité des lampes de façon à y inclure les points singuliers stables du système.

Mais cela n'est pas suffisant. Le cercle des positions d'équilibre doit encore avoir un rayon minimum. Une étude théorique simple montre que :

— la polarisation fixe de grille doit être très négative;

— la résistance interne des lampes faible;

— leur amplification grande.

On a appliqué les résultats de l'étude théorique à une bascule expérimentale symétrique répondant à toutes les conditions précitées. Les résultats obtenus concordent avec la théorie d'une façon très satisfaisante.

Le graphique 2 montre la différence entre les points d'équilibre théoriques (sur le cercle) et les positions expérimentales. Les coordonnées

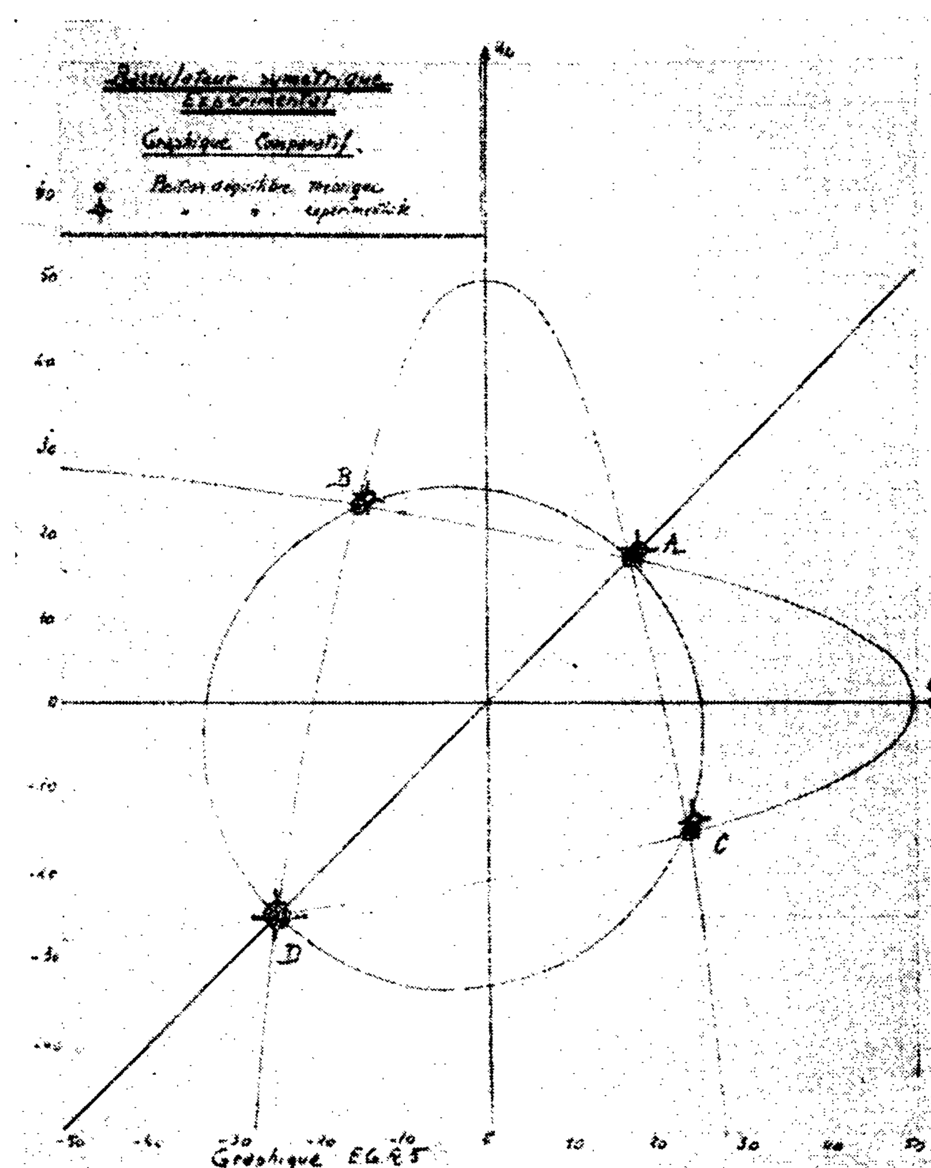


Fig. 2.



Fig. 3.

étant exprimées en volts, on voit que l'écart n'excède pas 2 V pour un rayon du cercle égal à 29 V.

La photographie 3 montre ces mêmes points d'équilibre expérimentaux sur l'écran d'un oscillographe cathodique.

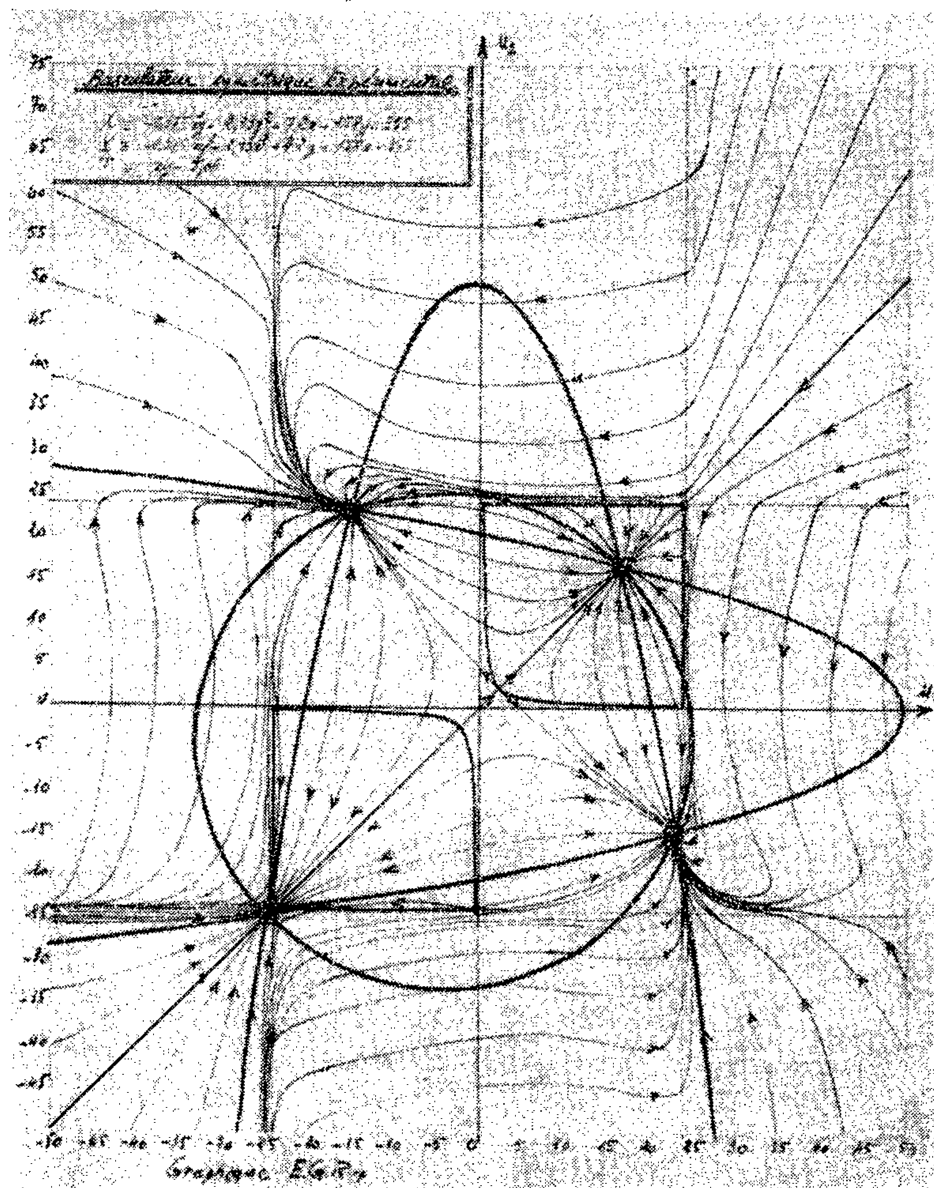


Fig. 4.

Le graphique 4 est le tracé réel des courbes intégrales; on remarquera par comparaison avec le graphique correspondant de la précédente Note la déformation résultant des phénomènes de saturation.

(*) Séance du 12 mars 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1583.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Conditions générales que doit satisfaire une bobine exploratrice pour mesurer un champ magnétique quelconque en un point, au quatrième ordre près.* Note (*) de M. **Pierre Gautier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On démontre que la possibilité de mesurer un champ magnétique *quelconque* en un point, au quatrième ordre près, avec une bobine exploratrice de *volume fini*, est liée au fait que *l'induction $\vec{B}$ satisfait à l'équation de Laplace*. La démonstration fournit les conditions générales que doit satisfaire la bobine. On illustre la théorie par un exemple connu.

1° Les champs magnétiques de l'optique électronique, à gradient très élevé, peuvent être mesurés *en un point* au quatrième ordre près, avec des bobines exploratrices de *dimensions finies* (¹). Nous allons démontrer que l'annulation des termes du deuxième ordre dans l'expression du flux est possible parce que *l'induction* $\vec{B}$ *satisfait à l'équation de Laplace.*

On est ainsi conduit à des conditions exprimant : *a.* que la bobine doit posséder trois plans de symétrie perpendiculaires passant par le point où l'on veut faire la mesure; *b.* que les spires doivent avoir un axe de symétrie d'ordre 4; *c.* qu'il faut proportionner de façon convenable les dimensions du bobinage parallèlement et perpendiculairement à cet axe.

2° Il est facile de voir (*fig.* 1) que pour une bobine occupant un volume v fini, le flux total du vecteur induction $\vec{B}$ a pour valeur

$$\Phi = \int_{\text{Tous les tubes C}} n^2\, d\sigma \int_{C} (\vec{A}\, d\vec{l}) = n^2 \int_{v} (\vec{\lambda}.\vec{A})\, dv, \tag{1}$$

où $n^2 = \text{const.}$ est le nombre de spires par unité de surface de la section droite $d\sigma$, $\vec{A}$ le potentiel vecteur et $\vec{\lambda}$ un vecteur unitaire tangent aux spires C $\left(d\sigma\, d\vec{l} = \vec{\lambda}\, dv\right)$.

Développons $\vec{A}$ en série de Taylor autour d'un point O pris comme origine des coordonnées cartésiennes (²).

$$A_u = (A_u)_0 + \frac{1}{1\,!}(x^v \partial_v)_0 A_u + \frac{1}{2\,!}(x^v x^w \partial_v \partial_w)_0 A_u + \ldots. \tag{2}$$

Substituons dans (1). On voit apparaître les tenseurs

$$t^{u,vw\ldots q} = \int_{v} \lambda^u x^v x^w \ldots x^q\, dv. \tag{3}$$

Comme $\vec{\lambda}$ est tangent aux spires et que $\operatorname{div}\vec{\lambda} = 0$, on peut démontrer (³) que

$$t^{u,vw\ldots q} + t^{v,uw\ldots q} + t^{w,uv\ldots q} + \ldots + t^{q,vw\ldots u} = 0 \tag{4}$$

soit $t^u = 0$, $t^{u,v} = -t^{v,u}$, $t^{u,vw} = 0$, ... D'où

$$\Phi = n^2 \left[(\partial_v A_u)_0\, t^{u,v} + \frac{1}{3\,!}(\partial_q \partial_w \partial_v A_u)_0\, t^{u,vwq} + \ldots \right]. \tag{5}$$

Supposons les spires planes, perpendiculaires à l'axes $Ox^3 = Oz : t^{3,vwq} = 0$. On tire alors de (4) les égalités suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} t^{u,3} = t^{u,uuu} = t^{u,uu3} = t^{u,u33} = t^{u,333} = 0, \qquad t^{1,2} = -t^{2,1}, \\ t^{w,uuu} = -3\,t^{u,uuw}, \qquad t^{u,uww} = -t^{w,wuu}, \qquad t^{w,q33} = -t^{q,w33}, \qquad 2\,t^{u,uw3} = -t^{w,3uu}. \end{array} \right. \tag{6}$$

Elles permettent de simplifier beaucoup le développement des produits

contractés de (5). Avec $\partial_1 A_2 - \partial_2 A_1 = B_3$, on obtient

$$\Phi = n^2 \Big\{ t^{2,1}(B_3)_0 + \frac{1}{2}[-t^{1,211}\partial_1^2 + t^{2,122}\partial_2^2 + t^{2,133}\partial_3^2]_0 B_3 + \frac{1}{2}[t^{2,112}\partial_1\partial_2 + t^{2,113}\partial_1\partial_3 - t^{1,223}\partial_2\partial_3]_0 B_3 + \ldots \Big\}. \tag{7}$$

Pour que Φ soit proportionnel à $B_3 = B_z$ *au point* O, au quatrième ordre près, il faut d'abord que $t^{2,112} = t^{2,113} = t^{1,223} = 0$, c'est-à-dire que la bobine soit

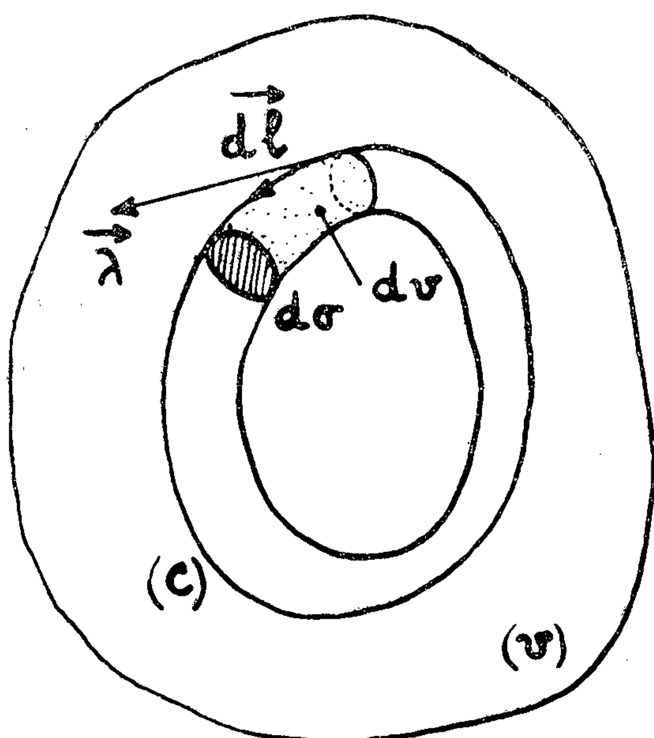


Fig. 1.

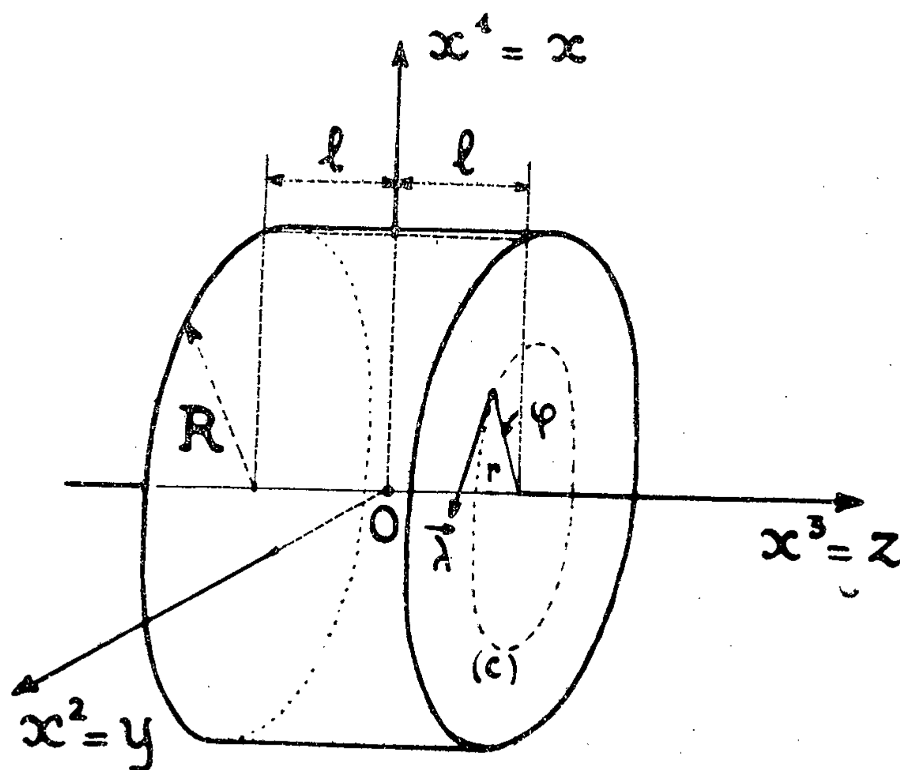


Fig. 2.

symétrique par rapport aux plans de coordonnées. Ensuite, il faut annuler le deuxième terme de (7) : c'est possible, *puisque* $\vec{B}$ *satisfait à l'équation de Laplace*, en imposant les conditions générales,

$$\boxed{-t^{1,211} = t^{2,122} = t^{2,133}.} \tag{8}$$

Revenons à la définition (3). Avec les coordonnées cylindriques r, φ, z, $(\vec{r} = \vec{x} + \vec{y})$, la première condition (8) peut s'écrire

$$\int_V (\vec{\lambda}.\vec{r})\, r^2 \sin 2\varphi \, dv = 0. \tag{9}$$

Elle signifie que Oz doit être un *axe de symétrie d'ordre* 4. En utilisant (6) on obtient, pour le premier terme du flux et la deuxième condition (8)

$$\Phi = -\frac{n^2}{2}(B_z)_0 \int_v [\vec{\lambda} \times \vec{r}]_z \, dv, \qquad \int_v [\vec{\lambda} \times \vec{r}]_z \left(\frac{r^2}{4} - z^2\right) dv = 0. \tag{10}$$

3° *Exemple. Bobines de révolution* : $[\vec{\lambda} \times \vec{r}]_z = -r$. — On peut effectuer l'intégration sur la variable φ. Désignons par σ la section du bobinage par un

demi-plan méridien issu de Oz, et par $N = n^2\sigma$ le nombre total de spires. Les formules (10) deviennent

$$(11) \qquad \Phi = \pi N (B_z)_0 \frac{1}{\sigma} \int_\sigma r^2\, d\sigma, \qquad \int_\sigma r^2 \left(\frac{r^2}{4} - z^2 \right) d\sigma = 0.$$

Si le bobinage est fait dans une gorge à section σ rectangulaire de longueur $2l$, et que son rayon intérieur soit négligeable devant son rayon extérieur R (*fig.* 2), on trouve aisément, d'après (11) :

$$(12) \qquad \Phi = \frac{N}{3} \pi R^2 (B_z)_0, \qquad \frac{R}{l} = \frac{2\sqrt{5}}{3} = 1{,}491.$$

Ce sont bien les résultats que nous avions obtenus directement dans le cas des champs de révolution.

Notons que les formules (11) s'appliquent à des bobines de révolution dont la demi-section méridienne σ est de forme *a priori quelconque*. Pour des bobines n'ayant plus cette symétrie, on pourrait déterminer des règles de construction telles que (12), au moyen des formules générales (8) ou (10).

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) P. Gautier, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 684; *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2294 et **241**, 1955, p. 930.

(2) On fait usage de la règle de sommation sur les indices muets avec les conventions $x^u \rightarrow x, y, z$; $\partial_u \equiv \partial/\partial x^u$.

(3) E. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 575.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Expressions générales et courbes représentatives des caractéristiques électro-optiques des lentilles électroniques magnétiques.* Note (*) de M. **Pierre Durandeau**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Pour calculer les caractéristiques électro-optiques des lentilles électroniques magnétiques avec l'approximation qui suffit en pratique (mieux que deux pour cent dans l'intervalle des valeurs usuelles de D/S) nous proposons des expressions d'utilisation commode et nous donnons les courbes représentatives qui facilitent leur emploi.

Les caractéristiques électro-optiques fondamentales dont les valeurs doivent être calculées dans l'établissement d'un projet de lentille électronique magnétique sont la longueur focale f_1 de la lentille utilisée en projecteur, la longueur focale f_0 de la lentille utilisée en objectif, la distance z_0 du plan focal objet de l'objectif au plan médian de la lentille (*fig.* 2 en haut), les coefficients d'aberration C_c et C_s de l'objectif.

Les grandeurs expérimentales directement connues sont l'entrefer S, le diamètre D des trous percés dans les pièces polaires, l'excitation NI de la bobine (en ampères-tours) et la tension V d'accélération des électrons (en volts).

Les expressions proposées résultent des remarques suivantes :

1° Toutes les caractéristiques électro-optiques d'une lentille électronique magnétique peuvent s'exprimer en fonction d'un paramètre géométrique unique ([1]) : $L = \sqrt{S^2 + 0{,}45\,D^2}$ dans l'intervalle usuel du rapport D/S ($0{,}5 \leq D/S \leq 2$) ([2]).

2° Le paramètre d'excitation choisi est le rapport NI/NI_0 : NI, excitation de la lentille; NI_0, excitation pour laquelle la longueur focale f_1 de la lentille utilisée en projecteur passe par un minimum f_m.

3° La figure 1 donne la variation du rapport NI_0/V^* en fonction du rapport D/S ainsi que la variation du rapport f_m/L ($V^* = V(1 + 10^{-6}V)$).

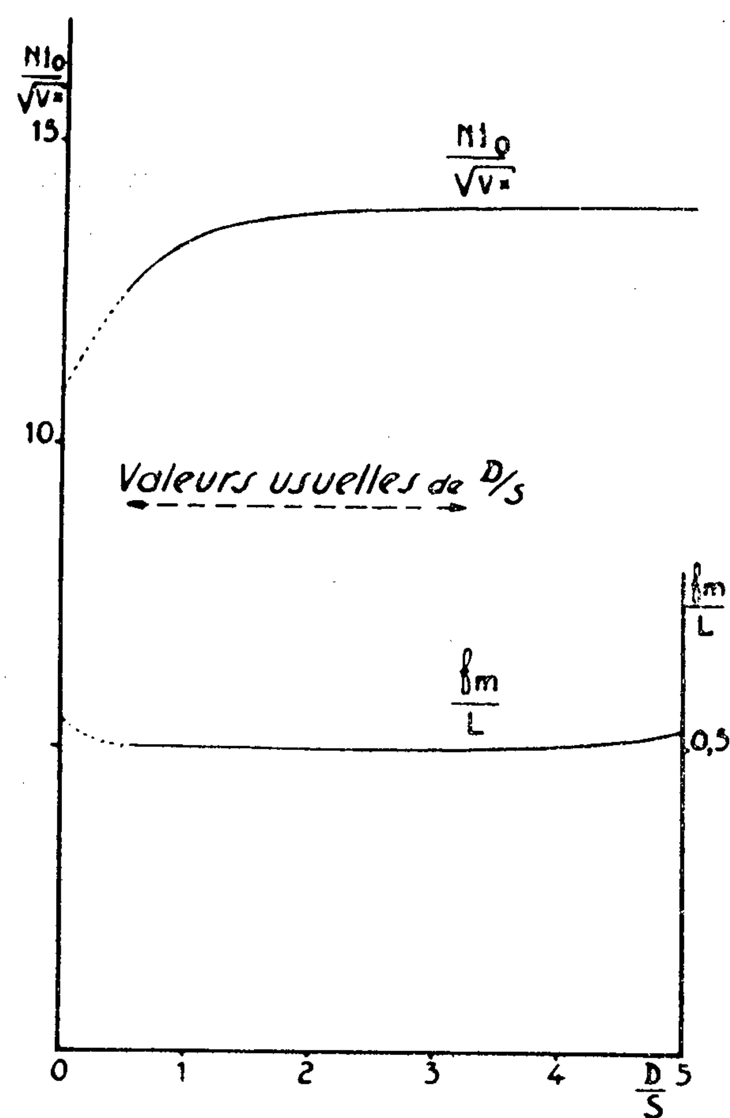


Fig. 1

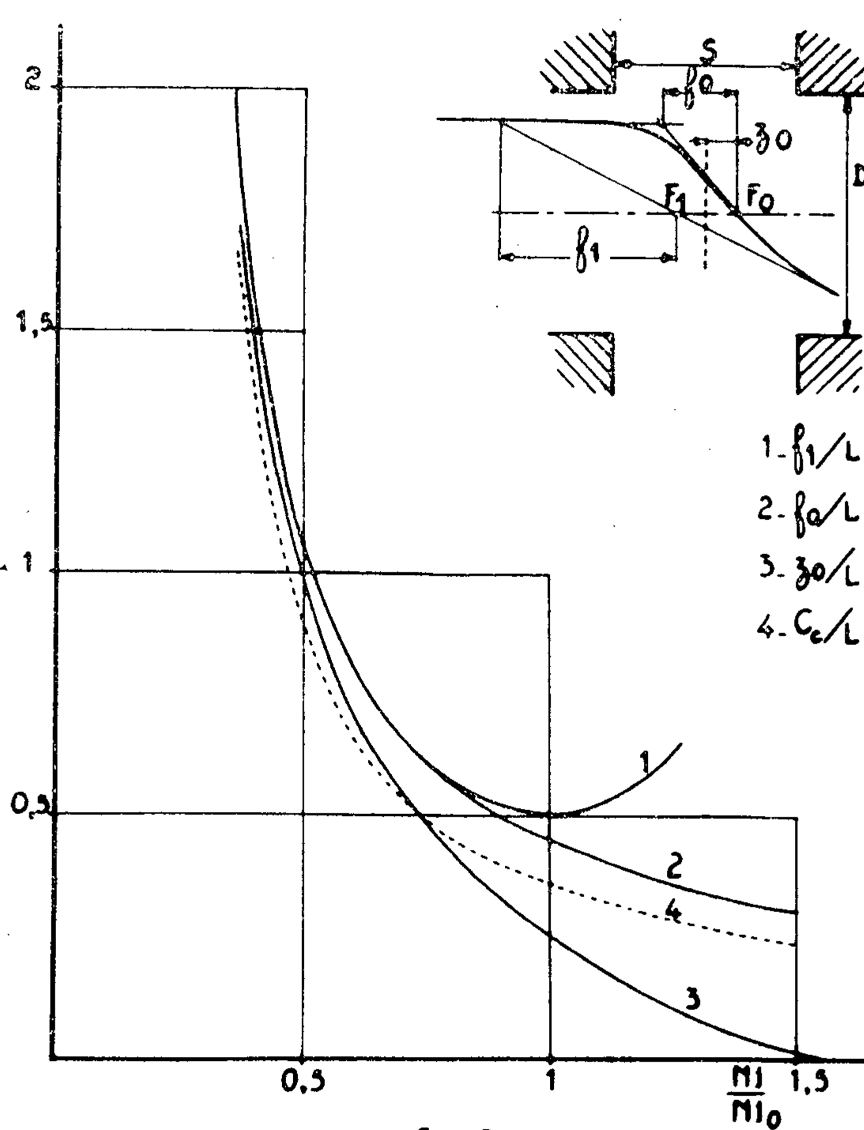


Fig. 2

On voit que pour l'intervalle usuel de D/S ($0{,}5 < D/S < 2$) le rapport $NI_0/\sqrt{V^*}$ varie de 12,5 à 14. Dans bien des cas, on peut se contenter de la valeur moyenne $NI_0 = 13\sqrt{V^*}$ quel que soit D/S.

Le rapport f_m/L prend la valeur 0,50 avec une excellente approximation dans tout l'intervalle des valeurs usuelles de D/S.

4° Les relations qui donnent le rapport des caractéristiques électro-optiques à la longueur focale minimum f_m en fonction de NI/NI_0 sont les mêmes pour une topographie réelle en cloche, que pour un champ uniforme limité à l'intervalle entre deux plans, en donnant à f_m et à NI_0 les valeurs qui correspondent à la topographie réelle.

Ces relations sont calculables en toute rigueur pour le champ uniforme ci-dessus défini. Par exemple :

$$\frac{f_1}{f_m} = \frac{\sin 2{,}03}{\frac{NI}{NI_0}\sin 2{,}03\,\frac{NI}{NI_0}}, \qquad (2{,}03 \text{ radians} = 116^\circ).$$

La figure 2 donne les courbes qui expriment graphiquement les expressions analogues fournies par le calcul en prenant pour f_m la valeur

$$0{,}5\,L = 0{,}5\sqrt{S^2 + 0{,}45\,D^2}$$

et pour NI_0 la valeur donnée par la figure 1 (ou plus simplement $NI_0 = 13\sqrt{V^*}$).

Les résultats fournis par un calcul complet ([3]) correspondent à ceux donnés par la figure 2 avec une approximation de 2 %. (Pour C_s l'erreur peut atteindre 20 %.)

5° Ces résultats ne sont valables que dans la mesure où l'on peut considérer que la perméabilité du fer est infinie. Nous donnons ailleurs ([4]) les règles de construction des lentilles magnétiques pour qu'il en soit ainsi.

L'expérience montre alors que la topographie est pratiquement celle qu'on calcule pour $\mu = \infty$, tant que l'excitation est inférieure à $NI = 1000\,S$ (S en millimètres).

Si NI dépasse l'excitation 1000 S, tout se passe comme si S et D étaient multipliés par le facteur tenant compte du degré de saturation : $(1+\alpha)(NI - 1000\,S)/1000\,S$; α prend la valeur 0,15 pour la meilleure forme donnée aux faces polaires ([4]).

On introduit ce facteur de correction dans l'expression des caractéristiques électro-optiques si $NI > 1000\,S$.

Le calcul, après introduction de ce facteur, montre que les effets de saturation amènent à obtenir la longueur focale f_m pour une excitation inférieure à celle que donne la figure 1. De plus, f_m ne décroît pas avec S mais passe par une valeur minimum pour un entrefer S exprimable en fonction de D, V^* et α.

(*) Séance du 19 mars 1956.

([1]) Il en est de même pour la demi-largeur de la topographie et la valeur du champ maximum : $2a = 0{,}96\,L$ et $B_M = 4NI/L$. *Voir* P. Durandeau, *J. Phys. Rad.*, séance du 16 décembre 1955 de la *Société Française de Physique*, Section de Toulouse (sous-presse).

([2]) Si les deux trous percés dans les pièces polaires ont pour diamètre D_1 et D_2 on remplace, dans l'expression du paramètre L, le carré D^2 par le produit $D_1 D_2$, mais l'approximation est moins bonne.

([3]) *Voir* en particulier les différentes publications de Liebmann.

([4]) P. Durandeau, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 18 A à 25 A.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Le contraste de phase et le contraste interchromatique : Nouvelles méthodes d'observation en microscopie électronique.* Note (*) de M. **Marcel Locquin**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Un diaphrame objectif à bord amincis combiné avec l'illumination de l'objet par un cône creux d'électrons produit une augmentation considérable des contrastes dans l'image. Cette augmentation est due pour partie à un effet de *contraste de phase* pour partie à un effet nouveau, sans analogie en optique photonique, que nous baptisons *contraste interchromatique*.

L'examen des images obtenues à l'aide du procédé d'observation faisant appel au diaphragme objectif à bords amincis combiné avec l'illumination de l'objet par un cône creux d'électrons tangent aux bords de ce diaphragme nous a rapidement conduits à penser que l'effet supposé de contraste de phase ne pouvait pas être seul responsable de l'augmentation des contrastes. En effet, l'augmentation constatée n'est pas dans le cas des objets épais proportionnelle à l'épaisseur optique de l'objet comme elle devrait l'être en contraste de phase mais sensiblement proportionnelle aux poids moléculaires des structures traversées quelle que soit leur épaisseur.

Examinons figure 1 l'image du faisceau traversant le diaphragme à bords amincis. En *a*, c'est-à-dire lorsque le faisceau direct est tangent aux bords du diaphragme il est soumis au déphasage (*fig.* 2 *c*) produit par la

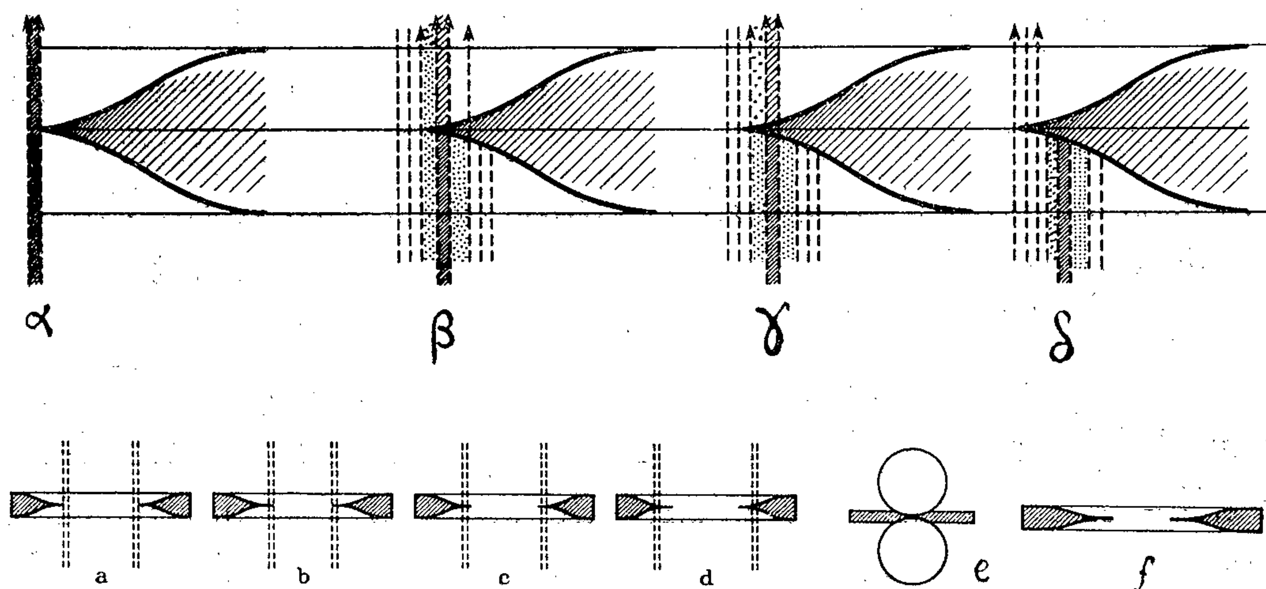


Fig. 1.

a, contraste de phase; *b* et *c*, contraste interchromatique; *d*, fond noir et les trajets des faisceaux direct et diffractés correspondants en αβγδ. En *e*, fabrication du diaphragme à bords amincis *f* par écrasement entre deux billes.

superposition du déphasage dû à l'aberration sphérique légèrement en dehors du plan de mise au point (courbe de Scherzer, *fig.* 2 *a*) et le déphasage dû au champ électrostatique (*fig.* 2 *b*) créé par la charge de la pointe par les électrons eux-mêmes.

Ce déphasage est nul pour les électrons diffractés passant au centre de

l'ouverture de l'objectif. Il en résulte un effet de contraste de phase pur sans absorption qui est maximum lorsque les objets examinés ont moins de 100 Å d'épaisseur et qui diminue rapidement avec l'épaisseur de l'objet. L'observateur reconnaît expérimentalement ce fait à la nécessité de passer de la position (*fig.* 1 *a*) à *b* ou *c* du faisceau d'électrons pour garder un bon contraste.

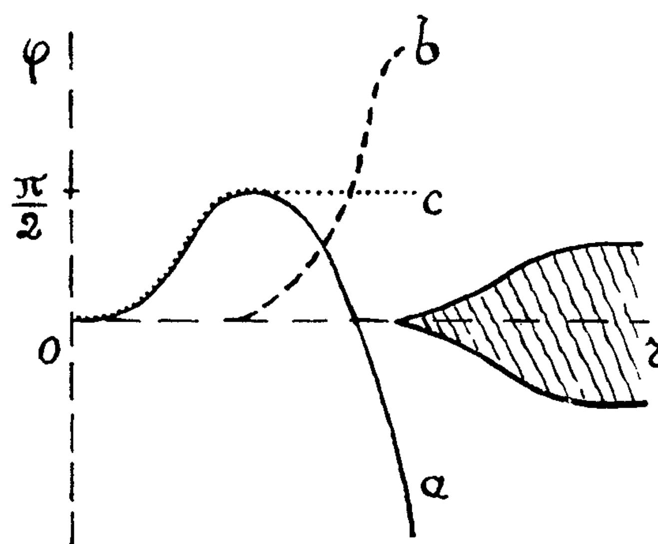


Fig. 2.

Courbe *a* : champ créé par l'aberration sphérique et un léger défaut de mise au point; en ordonnée le déphasage φ, en abscisse l'ouverture *r*; courbe *b* : champ créé par le bord du diaphragme chargé; courbe *c* : la résultante qui produit le déphasage marginal cherché de π/2.

Le faisceau géométrique d'électrons traverse alors deux fois de la matière, une fois au niveau de l'objet, une fois au niveau du bord mince du diaphragme alors que les électrons diffractés par l'objet du côté de l'axe optique de l'appareil passent librement au centre de l'ouverture. Or, on sait qu'à la traversée de la matière une partie des électrons peut être diffractée avec des pertes chromatiques qui se font par quanta de l'ordre de 10 V lorsque les chocs ont lieu contre des atomes légers. Marton [1] a montré que les électrons diffusés élastiquement ou non suivaient dans l'espace des trajets presque identiques. Le diaphragme objectif étant supposé homogène et l'objet hétérogène les pertes chromatiques subies à la traversée de l'objet diffèrent suivant les points de celui-ci des pertes chromatiques en quelque sorte compensatrices subies à la traversée du diaphragme. Cette compensation ne pourra se faire parfaitement que pour les quelques points de l'objet dont les poids moléculaires seront en principe égaux aux poids moléculaires constituant le diaphragme.

L'augmentation et la différenciation des contrastes aura donc pour origine la plus ou moins grande compensation des pertes chromatiques produites au passage à travers l'objet par les pertes chromatiques produites au passage à travers le diaphragme.

L'expérience vérifie ce fait. A titre d'exemple, la figure 3 *c* montre que le contraste des spires des hélices de la fibre est partout égal bien que

d'un côté elles soient saillantes et de l'autre immergées dans la fibre, ce qui ne peut être expliqué par un effet de contraste de phase pur; de plus, la fibre pleine a un contraste identique au centre et à la périphérie.

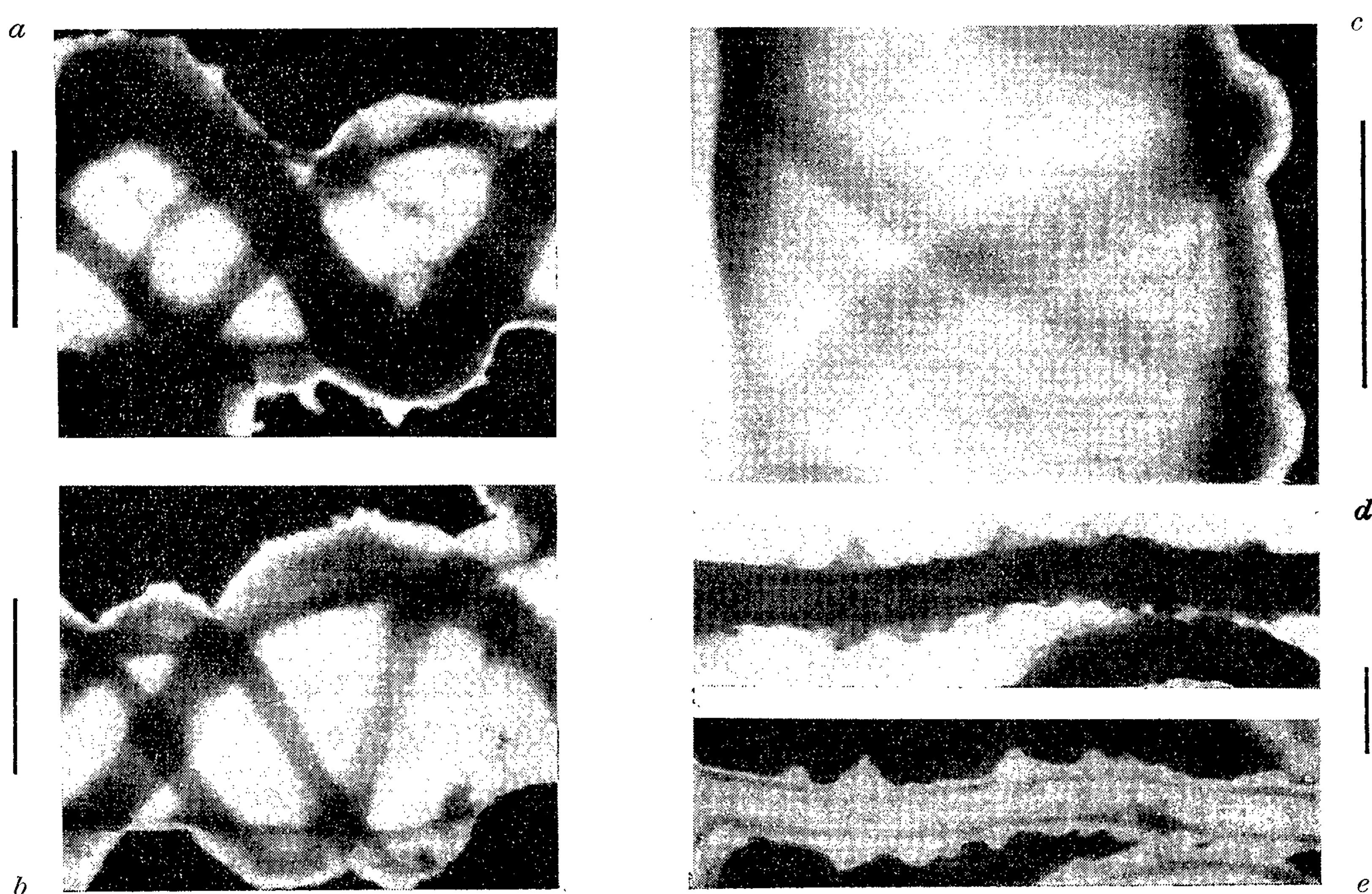


Fig. 3.

a et *b*, deux vues en contraste interchromatique des structures hélicoïdales complexes des fibres capillitiales de Trichiacées. On notera que l'ensemble de la fibre, bien que pleine, a un contraste identique au centre et à la périphérie; *c*, une autre structure hélicoïdale en contraste interchromatique avec les mêmes remarques; *d*, fibre tubulaire en fond clair à 40 KV; *e*, la même en contraste de phase à 100 kV; les traits indiquent le micron.

Nous baptisons ce phénomène nouveau différent du contraste de phase du nom de *contraste interchromatique*, rappelant ainsi que le contraste naît entre des faisceaux ayant subi d'abord au niveau de l'objet, puis au niveau du diaphragme, des pertes chromatiques approximativement équivalentes.

La plupart des négatifs obtenus sont trop contrastés pour être copiables immédiatement en positif sur papier ou même en diapositive. Aussi avons-nous mis au point avec A. Mollinat et C. Weber une méthode nouvelle de transposition de couleurs de l'image triplant l'intervalle des densités copiables et dont voici le principe : du négatif unique on tire par un procédé photographique classique trois matrices correspondant à trois tranches de densités croissantes du négatif. Ces trois matrices sont imprégnées des trois couleurs fondamentales du spectre et par décharge sur papier on obtient une transposition en couleurs des contrastes de

l'image. Ce positif donne donc immédiatement à l'œil une photocolorimétrie aisément interprétable des poids moléculaires de l'objet.

(*) Séance du 19 mars 1956.

([1]) *Colloque d'Optique électronique du C. N. R. S.*, Toulouse, 1955.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'émission dans l'ultraviolet du tétrachlorure de carbone et du dichlorodifluorométhane.* Note (*) de Mlle **Tomader El Khalafawi** et Mme **Andrée Johannin-Gilles**, transmise par M. Eugène Darmois.

Le spectre d'émission de la vapeur de tétrachlorure de carbone dans l'ultraviolet a été étudié par plusieurs auteurs, W. Jevons ([1]) et R. K. Asundi et M. Karim ([2]) ont obtenu, au moyen d'une décharge non condensée, une série de bandes continues et une série de fortes bandes aux environs de 2 700 Å. T. Horie ([3]) et P. Venkateswarlu ([4]) ont approfondi l'analyse du système de bandes non continues.

Nous avons cherché à prolonger vers l'ultraviolet le spectre du tétrachlorure de carbone, et à exciter, à titre de comparaison, celui du dichlorodifluorométhane au moyen d'une lampe décrite par ailleurs ([5]). Celle-ci est fixée à une extrémité à un spectrographe à vide à réseau (dispersion, 18 A/mm) et porte, à l'autre extrémité, une fenêtre de quartz qui permet l'observation du spectre sur un spectrographe Hilger petit modèle. L'alimentation électrique est assurée par un transformateur donnant au maximum 13 000 V. Nous nous sommes limitées à des intensités de 1 à 10 mA. Les temps de pose sont de l'ordre de 10 à 20 h. Le tétrachlorure de carbone utilisé était un produit pour analyse.

Le spectre obtenu avec le tétrachlorure de carbone prolonge d'une unité vers l'ultraviolet, la série de bandes diffuses observées par Asundi et Karim, par une bande comprise entre 2 035 et 1 955 Å et dont le maximum est à 1 990 Å. Il n'apparaît pas, sur la partie d'intensité décroissante vers les courtes longueurs d'ondes de la bande à 2 580 Å, les maxima secondaires à 2 430 et 2 300 Å observés par Asundi et Karim. Nous obtenons par contre des maxima secondaires analogues à 2 340 et 2 200 Å environ.

Il existe une grande similitude entre ce système de bandes et les bandes d'émission du chlore ([6]). La bande à 2 580 Å semble constituer une enveloppe des bandes du chlore. On peut faire coïncider les bandes à 1 990 et 3 070 Å avec les bandes du chlore à 1 997 et 3 063 Å. Il est possible que le spectre excité soit celui du chlore. D'autre part, une comparaison de ces bandes d'émission et du spectre d'absorption du tétrachlorure de carbone dans l'ultraviolet lointain ([7]) montre que les maxima des bandes d'émission et d'absorption se groupent de la même façon sur une échelle de fréquences. Si l'on admet que les transitions les plus probables sont celles qui concernent les

états excités les moins élevés, les bandes d'émission peuvent ainsi être attribuées à des transitions à partir des états répulsifs correspondants atteints en absorption, à un même état inférieur ou à des états inférieurs voisins situés à environ 40 000 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental. Les différences d'énergie seraient explicables, à la fois, par les possibilités d'erreurs de déterminations des longueurs d'onde dues au recouvrement de certaines bandes et par les différences d'inclinaison des surfaces de répulsion.

Les états inférieurs pourraient être les états répulsifs correspondant aux dissociations $CCl_4 \rightarrow CCl_2 + 2Cl(^2P_{3/2}$ ou $^2P_{1/2})$. L'énergie de la dissociation $CCl_4 \rightarrow CCl_2 + 2Cl(^2P_{3/2})$ est d'environ 116 kcal/mole [8], soit 40 500 cm^{-1} et la différence d'énergie $Cl(^2P_{3/2}) - Cl(^2P_{1/2})$ n'est que 881 cm^{-1}. Les états supérieurs correspondraient peut-être alors à des états répulsifs $CCl_4 \rightarrow CCl_2 + Cl_2^*$, ce qui expliquerait la similitude et la non-identité avec le spectre du chlore.

Le spectre obtenu avec le dichlorodifluorométhane dans l'ultraviolet moyen est analogue aux spectres obtenus par décharge dans des vapeurs fluorocarbonées par P. Wenkateswarlu [9], E. B. Andrews et R. F. Barrow [10] et attribués à CF et CF_2.

Pour le système CF_2, l'analyse de Wenkateswarlu s'arrêtait à 2 399 Å. Nous obtenons, au-delà de cette limite, cinq bandes qui peuvent être représentées par la formule donnée par Wenkateswarlu. Les fréquences et les nombres quantiques des vibrations de ces bandes sont données dans le tableau.

λ(Å) air.	ν(cm^{-1}) vide.	v'_1.	v'_2.	v''_1.	v''_2.	ν(cm^{-1}) cal.
2 381	41 986	0	7	0	1	41 973,5
2 371	42 164	0	6	0	0	42 150
2 355	42 450	0	8	0	1	42 461,5
2 345	42 631	0	7	0	0	42 639
2 328	42 943	0	9	0	1	42 948,5

Notons que les bandes 2 371 et 2 345 Å ont été observées en absorption par Laird, Andrews et Barrow [10].

Le système CF comprend, comme celui d'Andrews et Barrow, une bande à double tête dégradée vers le violet vers 2 240 Å suivie de bandes plus faibles vers 2 304 et 2 308 Å et une série de bandes dégradées vers le rouge dont les têtes sont à 1 977, 2 024, 2 078, 2 134 et 2 192 Å. Les bandes à 2 024 et 2 078 Å révèlent une structure de vibration nette, correspondant aux séquences 0,0 et 0,1.

Dans l'ultraviolet plus lointain, les spectres obtenus à l'aide du tétrachlorure de carbone et du dichlorodifluorométhane ne comportent que des raies des produits de décomposition Cl et C, à savoir les multiplets non résolus du carbone.

<u>1 561,433</u>; 1561,339; 1 560,687; 1 560,301;
1658,117; 1657,899; 1 657,374; <u>1 657,001</u>; 1 656,923;
1 931,027; <u>1 930,902</u>

et les raies du chlore

1396,5; 1389,9; 1379,6; 1363,5; 1351,7; 1347,2.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, A **106**, 1924, p. 174.

(2) *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 6A, 1937, p. 328.

(3) *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **21**, 1939, p. 143.

(4) *Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 79.

(5) T. El Khalafawi et A. Johannin-Gilles, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(6) P. Wenkateswarlu, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, **26**, 1947, p. 22.

(7) R. Zobel et A. B. F. Duncan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 2611.

(8) Y. P. Parti et R. Samuel, *Proc. Phys. Soc.*, **49**, 1937, p. 568.

(9) *Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 676.

(10) *Nature*, **165**, 1950, p. 890.

(11) R. K. Laird, E. W. Andrews et R. F. Barrow, *Trans. Farad. Soc.*, **46**, 1950, p. 83.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Comparaison d'étalons de radium au moyen d'un microcalorimètre adiabatique à compensation automatique.* Note de MM. **Marcel Lecoin** et **Jacques Robert**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La méthode de microcalorimétrie adiabatique non isotherme a été utilisée depuis de nombreuses années, en particulier au Laboratoire Curie (1) pour l'étude de différents phénomènes liés à la radioactivité.

Le calorimètre est constitué par une masse métallique variant de quelques grammes à quelques kilogrammes, hermétiquement close, à l'intérieur de laquelle sont placées les sources radioactives à mesurer. Ce calorimètre est suspendu dans une enceinte en cuivre rouge par des fils de soie très fins, pratiquement non conducteurs de la chaleur. Cette enceinte enfin est plongée dans un bain d'eau d'une centaine de litres constamment agité par de l'air comprimé saturé.

La manipulation consiste à suivre l'évolution thermique du calorimètre en annulant constamment les différences de température existant entre le bain et le calorimètre. Dans ces conditions, l'élévation de température du bain, mesurée par un thermomètre Beckmann, est égale à l'élévation de température du calorimètre et permet de calculer la quantité de chaleur dégagée par la source radioactive, la masse calorimétrique étant d'autre part connue.

La différence de température entre le calorimètre et le bain est décelée à chaque instant au moyen d'un couple thermoélectrique en cuivre-constantan relié à un galvanomètre à haute sensibilité. Lorsque l'on observe une déviation du galvanomètre correspondant à un échauffement du calorimètre, on injecte dans le bain une quantité d'eau chaude suffisante pour ramener le spot au zéro.

Jusqu'à présent cette manœuvre, effectuée manuellement, exigeait la présence d'un opérateur entraîné; la précision de la mesure dépendait pour une bonne part de l'habileté de cet opérateur et la mesure ne pouvait se poursuivre au-delà de quelques heures, ce qui limitait considérablement l'intérêt de la méthode. Il était donc particulièrement intéressant de réaliser un dispositif automatique de compensation; nous nous sommes finalement arrêtés au système suivant :

— Une cellule photorésistante est placée devant le zéro de l'échelle du galvanomètre; elle actionne, lorsqu'elle est éclairée par le spot lumineux, une série de relais et minuteries qui, finalement, déclenchent pendant un temps rigoureusement déterminé, de l'ordre de la seconde, une électrovanne à eau chaude. Le spot du galvanomètre est ainsi amené à un régime d'oscillations forcées de quelques millimètres d'amplitude, la durée du cycle variant de 1 à 2 mn. Dans les conditions expérimentales où nous étions placés, une déviation du spot de 1 mm correspondait à une différence de température de 2.10^{-4} degrés. Les échanges de chaleur sont donc extrêmement faibles entre le calorimètre et l'enceinte; de plus, ils se produisent alternativement dans l'un et l'autre sens au cours de chaque cycle et s'annulent une fois l'appareil convenablement réglé. La précision n'est plus limitée que par la dérive du zéro du galvanomètre.

L'appareil ainsi conçu se prête particulièrement bien à des mesures relatives de quantités de chaleur. La comparaison des sources se ramène alors à la comparaison des temps mis par le thermomètre pour parcourir le même intervalle de température; de cette manière, les corrections usuelles, en particulier les corrections thermométriques, se trouvent éliminées.

Notre dispositif peut ainsi fonctionner automatiquement sans surveillance, aussi longtemps que cela est nécessaire. Nous avons été amenés à le laisser marcher 48 h consécutives et cette durée pourrait être augmentée considérablement.

Nous avons utilisé dans nos mesures un calorimètre en plomb de forme cylindrique, pesant environ 300 g, à l'intérieur duquel on pouvait placer les sources radioactives. Nous avons tout d'abord étudié la sensibilité du dispositif en mesurant la décroissance de la chaleur dégagée par une source de radon : nous avons suivi cette source pendant 21 jours, son intensité passant de 82,3 à 1,9 mC et l'élévation de température horaire variant concurremment de 960 à 21,7/1000e de degrés. La courbe obtenue est parfaitement exponentielle jusqu'à 20/1000e de degrés par heure; les écarts des points expérimentaux à la courbe théorique étant inférieurs à 0,5 %.

Le même calorimètre a servi pour la comparaison d'un certain nombre

de sources de radium, servant d'étalons secondaires au Laboratoire Curie, avec l'ancien étalon construit en 1911 par Marie Curie.

Ces étalons ont des valeurs extrêmement différentes (0,4 à 100 mC) et les méthodes classiques des chambres d'ionisation ne permettent pas de comparer directement l'ensemble des étalons en utilisant le même appareil. L'expérience précédente montre que la chose est réalisable par la calorimétrie. Bien entendu il est indispensable de connaître exactement le temps d'accumulation du dépôt actif à évolution lente (Ra D + E + F) pour chacune des sources, et de calculer pour chaque source la correction correspondante.

Les résultats ci-dessous indiquent, exprimées en millicuries, les valeurs obtenues par la calorimétrie, les chiffres entre parenthèses étant ceux admis d'après les mesures d'ionisation.

A_1 : 98,5 (98); E_{23} : 19,05 (19,02); E_B : 2,02 (2,00);
E_{12} : 1,36 (1,357); E_1 : 0,371 (0,360)

La précision de ces comparaisons n'est pas, dans l'état actuel des choses, supérieure à 0,5 %, particulièrement en ce qui concerne les petits étalons pour lesquels la dérive du zéro du galvanomètre peut entraîner une erreur systématique non négligeable. Mais cette méthode est encore susceptible de perfectionnements et peut apporter une aide précieuse dans le domaine de la métrologie des radioéléments.

(1) SWIETOSLAWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 875; DORABIALSKA, *Bull. Acad. Pol. A.*, 1929, p. 487; ZLOTOWSKI, *J. Phys. Rad.*, 6, 1935, p. 242; SANIELEVICI, *J. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 411; WINAND, *J. Phys. Rad.*, 7, 1937, p. 429; M. LECOIN et ZLOTOWSKI, *Nature*, 144, 1939, p. 440; M. LECOIN, M. PEREY et A. POMPEÏ, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 163.

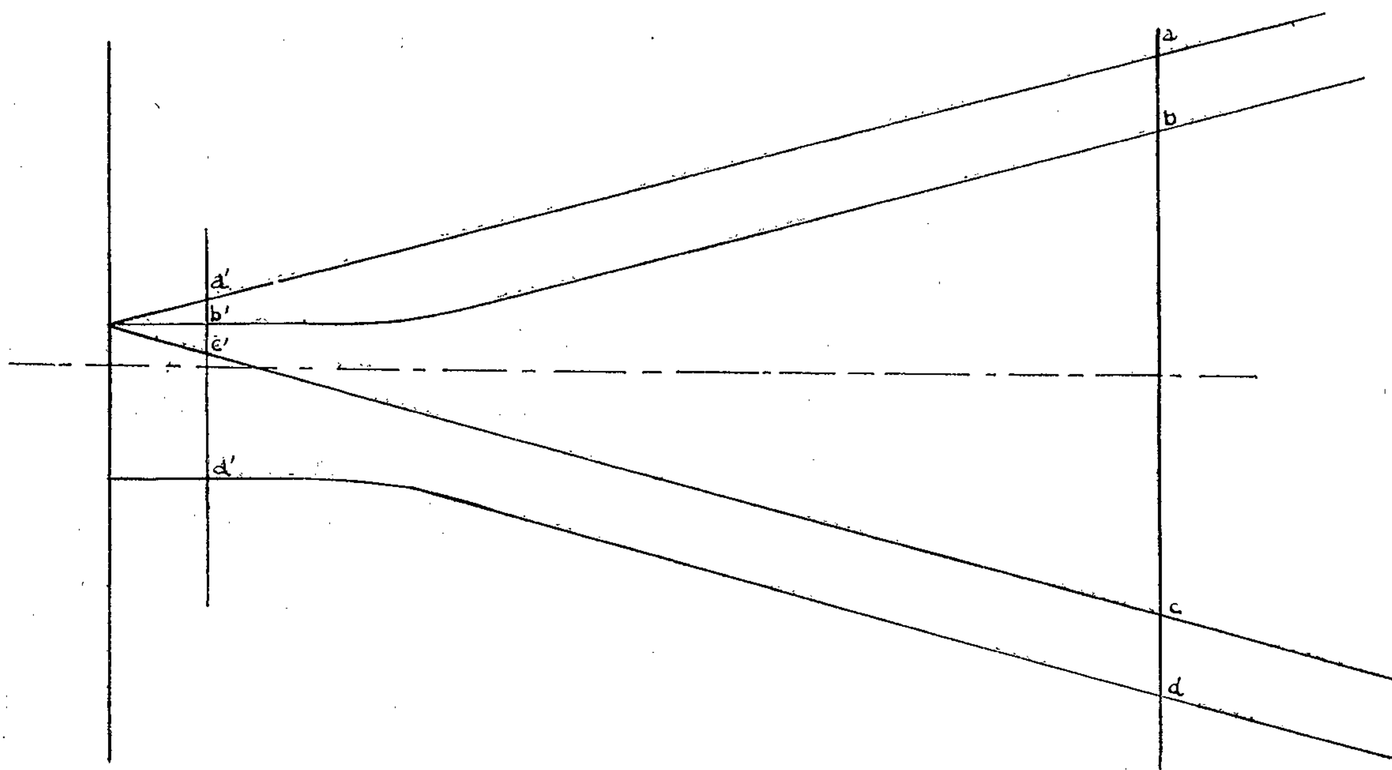
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Une nouvelle méthode pour la polarisation des noyaux atomiques*. Note (*) de M. **Anatole Abragam**, présentée par M. Francis Perrin.

Une méthode pour la polarisation des noyaux atomiques, basée sur la longueur des temps de relaxation dans certaines substances, est proposée. L'application à la mesure des moments magnétiques de noyaux radioactifs, est envisagée.

Considérons un solide placé dans un champ magnétique uniforme et contenant des centres paramagnétiques, atomes ou ions, dans l'état $^2S_{1/2}$, ayant un spin nucléaire I. La figure 1 représente la variation des niveaux d'énergie d'un tel atome, en fonction du champ H dans le cas d'un spin nucléaire $I = 1/2$. Pour fixer les idées, on y a supposé positive la constante A du couplage hyperfin $A\vec{I}.\vec{S}$.

Dans un champ élevé le spin nucléaire et le spin électronique sont complè-

tement découplés et les fonctions d'onde des quatre états d'énergie d'un ion sont respectivement $a = |+, +)$, $b = |+, -)$, $c = |-, -)$, $d = |-, +)$ où le premier signe correspond à la valeur $\pm 1/2$ pour S_z et le second pour I_z. Lorsque H décroît et tend vers zéro ces états tendent d'une façon continue vers les quatre états $a' = |+, +)$, $b' = 1/\sqrt{2}\{|+, -) + |-, +)\}$, $c' = |-, -)$, $d' = 1/\sqrt{2}\{|+, -) - |-, +)\}$. Le passage $|a) \to |a')$, etc. se fait d'une façon adiabatique si l'on a pour toute valeur de H, $1/H\, dH/dt \ll \beta H/h$.



Soit H_M la valeur maximum du champ et T la température d'équilibre de l'échantillon. Si $2\beta H_M/kT \gg 1$, $A/kT \ll 1$, les populations des états a et b sont négligeables, celles de a' et b' sont toutes les deux $1/2$ et la polarisation nucléaire $P_1 = \langle I_z \rangle / I$ est négligeable. Si l'on réduit adiabatiquement le champ jusqu'à une valeur très faible H_m en un temps court par rapport au temps de relaxation spin-réseau T_1 des centres paramagnétiques on obtient des populations nulles pour a' et b' et $1/2$ pour c' et d'. Mais l'état d' ne fournit aucune contribution à $\langle I_z \rangle$ et l'on a donc $P_1 = -1/2$. Cette polarisation nucléaire décroîtra vers zéro avec une constante de temps de l'ordre du temps de relaxation T_1 dans le champ H_m (qui peut être différent de T_1 dans H_M).

Ces résultats se généralisent immédiatement au cas où $kT/2\beta H_M$ n'est pas très petit et où $I > 1/2$.

On montre que la polarisation maximum P_1 est donnée dans ce cas par

$$(1) \qquad P_1 = \frac{\mp 1}{2I+1} \operatorname{th}\left(\frac{\beta H_M}{kT}\right) \qquad \text{(suivant le signe de A).}$$

On peut aussi définir le coefficient d'alignement

$$P_2 = \frac{\langle I_z^2 \rangle - \frac{1}{3} I(I+1)}{\frac{1}{3} I(I+1)}$$

et l'on montre que

$$P_2 = \pm \frac{(2I-1)}{(I+1)(2I+1)} \operatorname{th}\left(\frac{\beta H_M}{kT}\right). \quad (2)$$

L'intérêt des considérations précédentes réside dans l'existence de substances où les temps de relaxation T_1 sont extrêmement longs à basse température.

Les atomes d'arsenic et de phosphore introduits comme impuretés dans un cristal de silicium forment des centres paramagnétiques dont les temps T_1 sont à une température de 1,5°K, de l'ordre de 1 mn et 15 s respectivement (1). De tels échantillons placés dans un champ magnétique H_M pendant un temps $t \gg T_1$, puis placés isothermiquement dans un champ H_m avec $\beta H_m \ll A$, en un temps $\tau \ll T_1$, conserveraient des polarisations nucléaires P_1 et P_2 de l'ordre de (1) et (2) pendant des temps de l'ordre de T_1.

Si des isotopes radioactifs sont utilisés, ces polarisations sont décelées par l'anisotropie des rayonnements émis. Les structures hyperfines (et donc, par comparaison avec les isotopes stables, les moments magnétiques) de ces isotopes peuvent être mesurées en induisant par un champ magnétique de radiofréquence des transitions entre des niveaux d'énergie du système dans le champ H_m, le passage par la résonance étant détecté par un changement dans l'anisotropie du rayonnement émis. Cette dernière méthode avait été proposée par Bloembergen et Temmer (2) pour des noyaux radioactifs orientés par la méthode de Bleaney ou Gorter et avait en fait échoué, probablement par suite de l'échauffement non résonnant de l'échantillon par le champ HF. Cet échauffement ne devrait pas se produire dans le cas présent, le réseau restant en contact thermique avec l'hélium liquide.

De telles expériences sont actuellement à l'étude.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) Combrisson et Honig (communication privée).

(2) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 883.

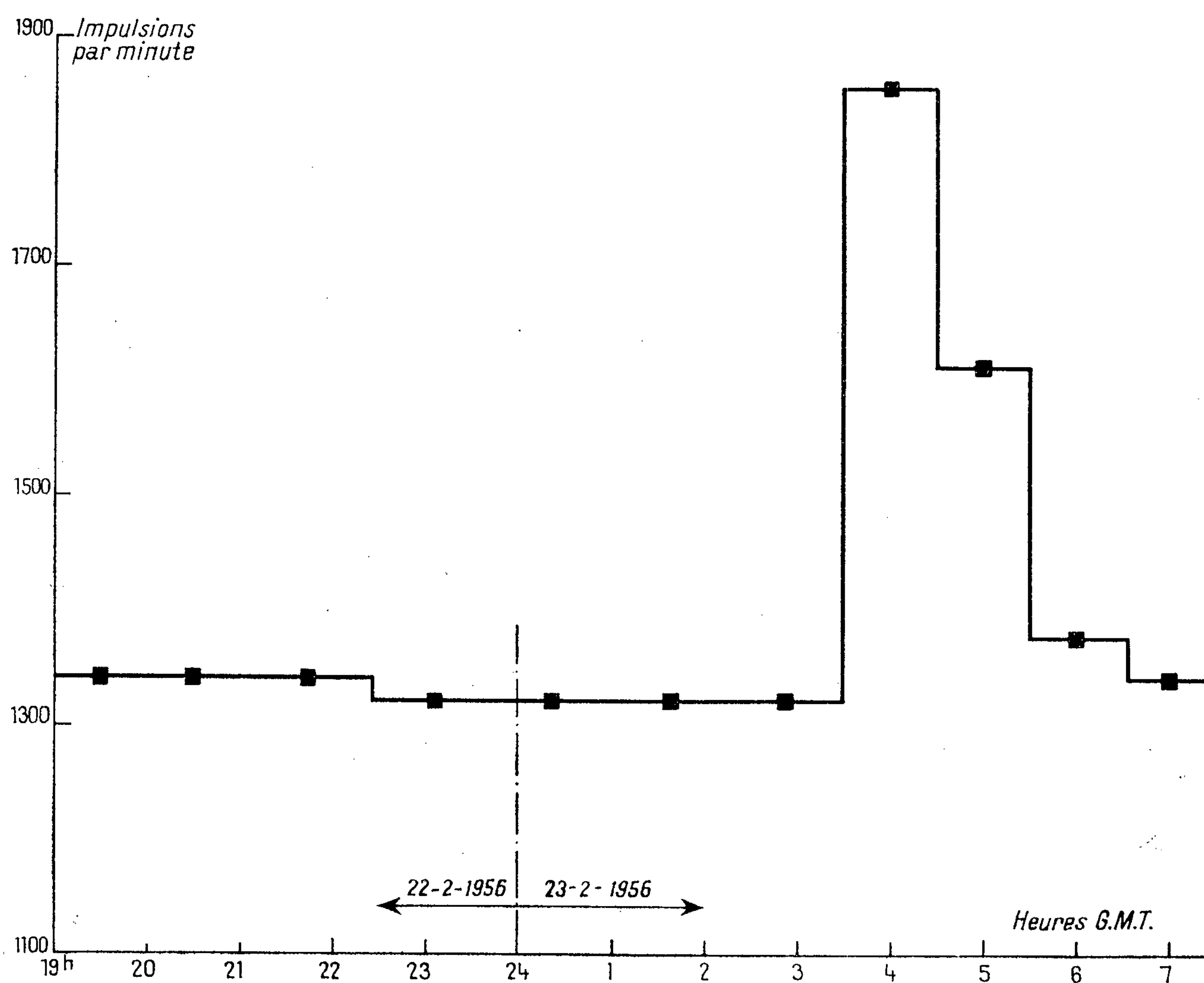
RAYONS COSMIQUES. — *Augmentation anormale d'intensité observée à Saclay le 23 février 1956.* Note (*) de Mmes **Georgette Delibrias** et **Marie-Thérèse Perquis**, présentée par M. Francis Perrin.

Un ensemble de 36 compteurs Geiger-Müller de 25 × 500 mm, à paroi de nickel de 0,5 mm, fonctionnant en parallèle et entouré de tous côtés par 20 cm de plomb, situé à Saclay (Seine-et-Oise) donne un taux de comptage moyen de 78 000 par heure (1300 par minute, dont 220 environ sont dus à la pollution des compteurs). Les fluctuations habituelles sont comprises entre 76 000 et 79 000.

Ce taux de comptage est monté à 111000 imp/h (1850 imp/mn) le

23 février 1956, entre 3 h 30 mn et 4 h 30 mn G. M. T. Il est ensuite redescendu à un taux moyen de 96 600 par heure (1610 par minute) entre 4 h 30 mn et 5 h 30 mn, à un taux moyen de 82 800 par heure (1380 par minute) entre 5 h 30 mn et 6 h 30 mn, et à un taux moyen de 80 400 par heure (1340 par minute) entre 6 h 30 mn et 7 h 30 mn. Le reste de la journée, le taux de comptage s'est maintenu à 79 000 par heure.

Il est à remarquer que la durée d'intégration est grande (1 h); il est donc probable que la valeur instantanée de l'augmentation a été plus importante encore.



Il est à signaler que des fluctuations d'activité avaient été déjà observées, avec la même installation, le 18 février 1956 entre 1 h 0 mn (± 15 mn) et 4 h 30 mn (± 30 mn) G. M. T. : le taux de comptage s'était maintenu pendant 3 h à 87 600 imp/h (1460 par minute); et le soir du même 18 février, entre 20 h 0 mn et 21 h 0 mn (± 15 mn), le taux de comptage (moyen pendant 1 h) est monté à 87 000 imp/h (1450 par minute).

Signalons enfin que l'enregistrement a été arrêté entre le 19 février

à 5 h et le 22 février à 20 h; il est donc possible que des phénomènes analogues se soient produits pendant cette période.

On a indiqué, sur la figure 1, les points expérimentaux obtenus lors de la montée d'activité du 23 février.

Le diamètre des points expérimentaux est égal à l'erreur standard.

(*) Séance du 12 mars 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparée des équilibres réversibles d'oxydation et d'adsorption chimique à la surface des alliages fer-chrome.* Note (*) de MM. **Jean Moreau** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que lorsqu'on traite des alliages fer-chrome entre 1000 et 1200° C par des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau dans lesquels la valeur de pH_2O/pH_2 est de peu inférieure à celle qui correspond à l'équilibre réversible de dissociation de Cr_2O_3, la surface du métal présente un aspect strié, caractéristique de l'orientation de chaque cristal. Le fait que la surface reprend un aspect spéculaire lorsque la pression partielle de la vapeur d'eau devient très inférieure à la valeur d'équilibre nous avait conduit à attribuer la formation des stries à l'abaissement de l'énergie superficielle du métal, par suite de l'adsorption d'une couche d'oxygène à sa surface.

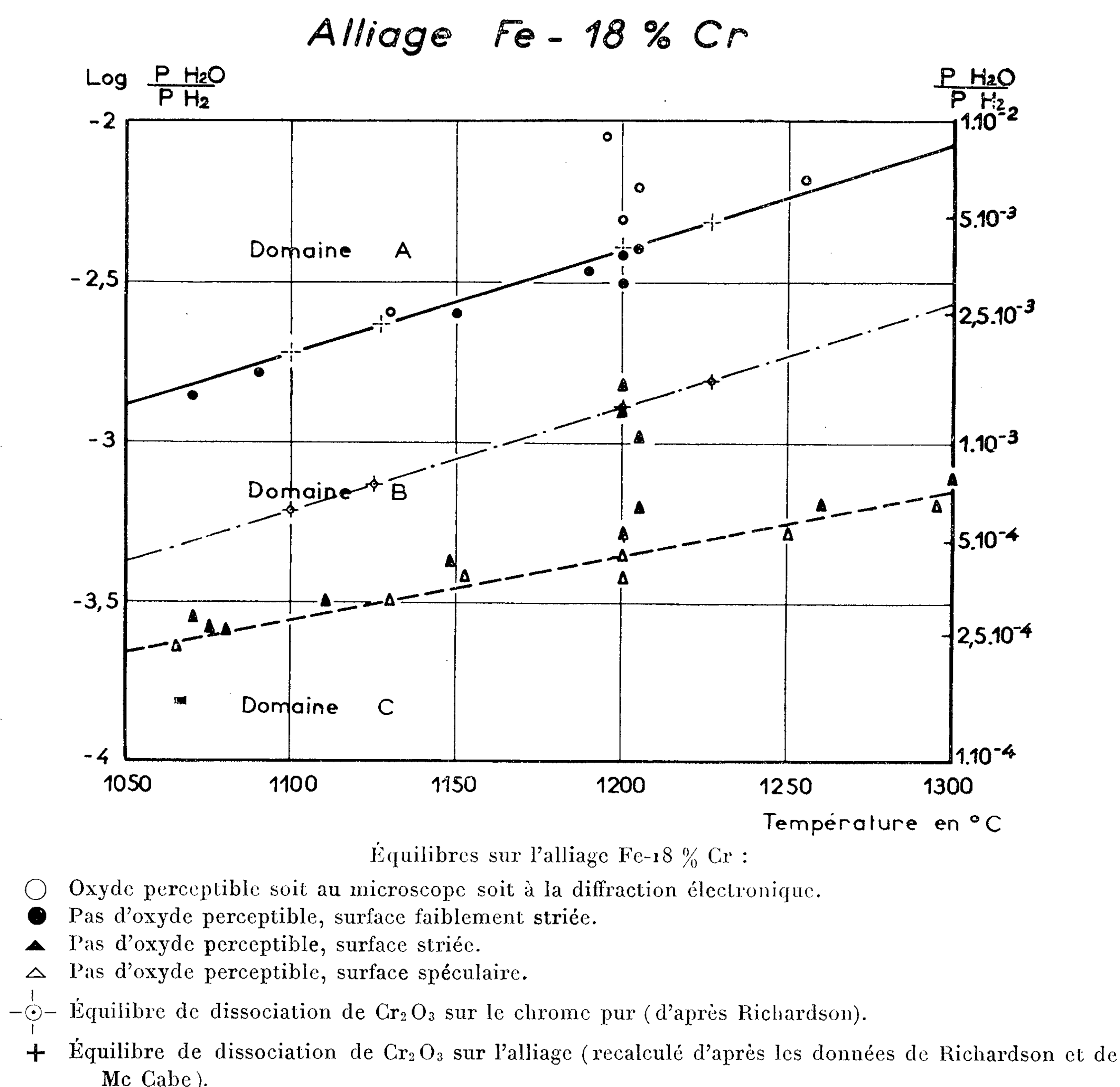
Nous avons eu la possibilité de mesurer depuis lors sur deux de ces alliages (18 et 23 % Cr) les valeurs du rapport pH_2O/pH_2 pour lesquelles on observe aux différentes températures :

— d'une part le passage réversible de l'état oxydé (domaine A) à l'état strié (domaine B);

— d'autre part le passage réversible de l'état strié (domaine B) à l'état spéculaire (domaine C).

Le premier point de réversibilité est repéré par l'examen au microscope et au diffracteur électronique qui révèle la présence éventuelle de l'oxyde Cr_2O_3, le second par examen au microscope électronique qui révèle le microprofil de la surface. Les résultats obtenus avec l'alliage renfermant 18 % Cr ont été rassemblés à titre d'exemple sur la figure. La limite commune des domaines A et B, ainsi établie correspond à l'équilibre de dissociation de Cr_2O_3 en présence de cet alliage et coïncide en fait avec la courbe de dissociation de cet oxyde établie par Richardson [2] d'après les données expérimentales antérieures, en admettant conformément aux observations récentes de Mc Cabe, R. G. Hudson et H. W. Paxton [3] que la solution solide de chrome dans le fer se comporte comme une solution idéale.

La limite commune des domaines B et C se trouve matérialisée d'autre part par la disparition réversible des stries et correspond à une seconde série de valeurs pH_2O/pH_2 qui, pour une même température, sont très inférieures aux précédentes. Les résultats ainsi obtenus dans le cas de l'alliage à 18 % Cr ont été également rassemblés sur la figure. On a enfin reproduit sur celle-ci à titre de référence la courbe de dissociation de Cr_2O_3 sur le chrome pur établie d'après les travaux cités plus haut ([2]).



Équilibres sur l'alliage Fe-18 % Cr :

○ Oxyde perceptible soit au microscope soit à la diffraction électronique.
● Pas d'oxyde perceptible, surface faiblement striée.
▲ Pas d'oxyde perceptible, surface striée.
△ Pas d'oxyde perceptible, surface spéculaire.
-⊙- Équilibre de dissociation de Cr_2O_3 sur le chrome pur (d'après Richardson).
+ Équilibre de dissociation de Cr_2O_3 sur l'alliage (recalculé d'après les données de Richardson et de Mc Cabe).

Nous sommes ainsi conduits à admettre que c'est entre les deux courbes limites A-B et B-C que la surface du métal, bien qu'exempte d'oxyde, est recouverte par la couche d'oxygène adsorbée dont nous avons antérieurement postulé l'existence ([1]). Le passage du domaine B au domaine C correspond donc à la suppression totale ou partielle de cette couche adsorbée, entraînant l'accroissement de l'énergie superficielle du métal.

Il n'est pas indispensable d'admettre, en effet, que cette limite marque le passage brusque d'une surface entièrement recouverte d'oxygène adsorbé à une surface de métal rigoureusement nu; il est vraisemblable que la quantité d'oxygène adsorbée diminuant régulièrement en même temps que la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, il y a un moment où cette quantité devient inférieure à une valeur critique au-dessous de laquelle l'énergie superficielle est trop élevée pour que l'état strié soit stable.

La comparaison des valeurs de l'énergie libre (ΔG^0) calculées pour chacun de ces équilibres en partant de nos données expérimentales, donne par exemple pour l'alliage à 18 % Cr traité à 1200° C :

$$\Delta G^0_{1200}\ \text{(dissociation)} = -48\,320\ \text{cal/mole}\ O_2,$$
$$\Delta G^0_{1200}\ \text{(désorption)} = -67\,000\ \text{cal/mole}\ O_2.$$

La valeur élevée de ΔG^0 correspondant au second équilibre permet d'affirmer que la fixation de l'oxygène sur la surface dans le domaine B résulte d'une véritable adsorption chimique, et les liaisons chrome-oxygène rapportées à une paire d'ions antagonistes sont plus énergiques dans la couche adsorbée que dans l'oxyde Cr_2O_3 massif, par suite de leur caractère dissymétrique. Il n'est donc pas surprenant qu'un tel phénomène puisse provoquer un abaissement considérable de l'énergie superficielle du métal.

Les expériences précédentes permettent de déterminer les conditions thermodynamiques de stabilité d'un film d'oxygène adsorbé chimiquement à la surface de ces alliages. Cette méthode semble pouvoir être étendue à de nombreuses phases métalliques et en particulier aux alliages nickel-chrome qui, comme nous l'avons montré récemment ([4]), donnent lieu à des phénomènes similaires lorsqu'ils sont portés aux températures élevées en atmosphère faiblement oxydante.

(*) Séance du 19 mars 1956.

([1]) J. Moreau et J. Bénard, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1571.

([2]) F. D. Richardson et J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 1948, p. 261.

([3]) Mc Cabe, R. G. Hudson et H. W. Paxton (sous presse) cité par Bain, *J. Iron Steel Inst.*, **181**, 1955, p. 207.

([4]) J. Moreau et J. Bénard, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1659 et *J. Inst. Metals*, **83**, 1954, p. 87.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la formation d'états thermodynamiquement instables au cours de la réaction du chlorure de potassium sur le gypse en milieu hydro-ammoniacal.* Note de M. **Maurice Davion**, présentée par M. Louis Hackspill.

Lorsque KCl réagit sur le gypse dans les solvants mixtes H_2O-NH_3, la phase K_2SO_4 peut apparaître hors de son domaine d'équilibre. Ce phénomène, qui peut s'expliquer par des considérations de structure cristalline, complique l'évolution du système vers l'équilibre stable et peut provoquer la formation d'états métastables. On peut calculer ces derniers en première approximation à partir des équilibres stables.

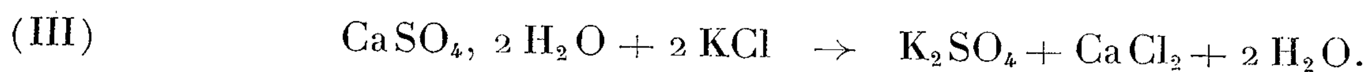
1. Afin d'interpréter l'action favorable de l'ammoniac sur la conversion du gypse (Gy) en sulfate de potassium (Sk) par réaction sur le chlorure de potassium en solution, nous avons étudié les équilibres stables du système (SO_4-Cl_2) (Ca-K_2) en milieu hydroammoniacal lorsque la fraction molaire de l'ammoniac dans le solvant, x, varie de 0,1 à 0,4 ([1]). Deux séries d'équilibres marquent les étapes de la transformation du gypse dans des conditions de stabilité thermodynamique : les équilibres I avec gypse et syngénite comme phases solides, les équilibres II avec syngénite et sulfate de potassium.

La syngénite (Sy) reste stable dans tous les solvants hydroammoniacaux : son enthalpie libre de formation à partir de Gy et Sk, égale à —1,55 kcal en solution aqueuse selon ([2]), est représentée par l'expression

$$(1) \qquad G_{Sy} - [G_{Gy} + G_{Sk} - G_{H_2O}]$$

x croissant, l'activité de l'eau diminue ainsi que G_{H_2O}. La valeur numérique de l'expression (1) diminue également et reste constamment négative.

2. Cependant, lorsque la réaction de chlorure de potassium sur le gypse se produit dans des solvants hydroammoniacaux tels que $x > 0,2$, le sulfate de potassium se forme de préférence en premier, même si cette substance ne participe pas à l'équilibre stable du système. Le sulfate double peut apparaître ultérieurement et nous avons vérifié que lorsqu'il se forme, l'état d'équilibre final de cette réaction complexe coïncide avec l'équilible stable du système. Mais si la vitesse de cette formation secondaire de syngénite est très lente, la transformation du gypse en sulfate de potassium aboutit à un état métastable. On peut la représenter par l'équation suivante :



$$(III) \qquad CaSO_4, 2\,H_2O + 2\,KCl \rightarrow K_2SO_4 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Il nous semble possible d'expliquer cette formation préférentielle de sulfate de potassium par l'influence de la structure d'une phase cristallisée sur sa facilité de formation. La théorie a été exposée par J. R. Goldsmith ([3]) : si deux ou plusieurs phases cristallisées peuvent apparaître au cours d'une réaction, la phase dont la structure est la plus simple se forme plus rapidement, sans que cette formation corresponde nécessairement à une évolution du système vers un état stable. La probabilité de cette apparition est d'autant plus grande que la réaction est plus rapide. Ainsi la transformation du gypse en sulfate de potassium (composé de deux types de particules : K^+ et SO_4^{--}) sera favorisée par rapport à la transformation en syngénite (composée de quatre types de particules : K^+, Ca^{++}, SO_4^{--}, H_2O).

L'introduction d'ammoniac qui augmente la vitesse de réaction, favorisera l'apparition de sulfate de potassium, alors que, seule la syngénite se forme en solution aqueuse.

3. La condition d'équilibre correspondant à III est

$$(2) \qquad (\Delta G^0)_{III} = 2G_{Sk} - G_{Gy} + \overline{G}^0_{Ca} - 2\overline{G}^0_{K} + 2G_{H_2O} = -RT\ln\frac{|CaCl_2|}{|KCl|^2}$$

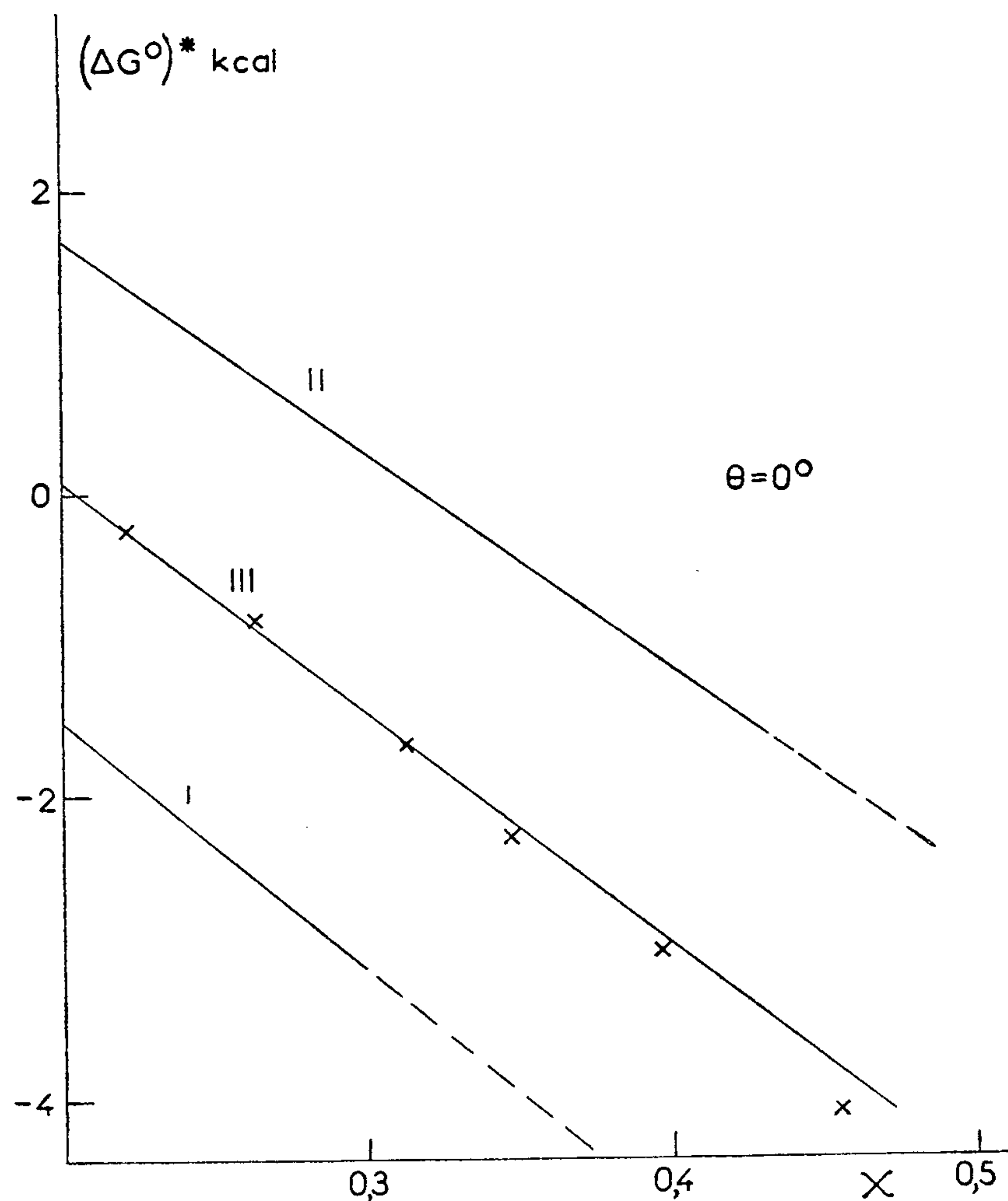

(ΔG°)* kcal
2
0
-2
-4
II
III
I
θ=0°
0,3
0,4
X
0,5

Fig. 1.

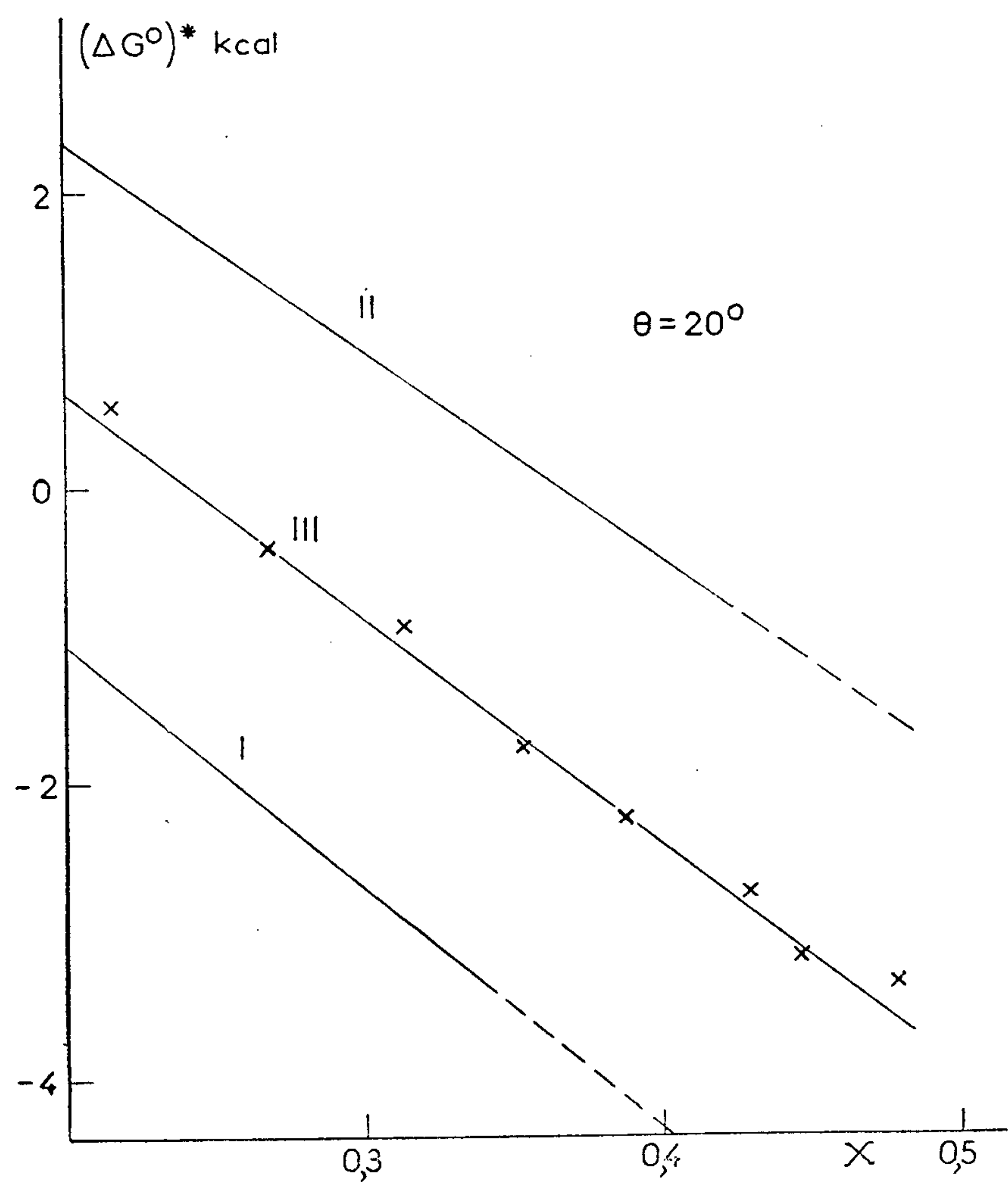

(ΔG°)* kcal
2
0
-2
-4
II
III
I
θ = 20°
0,3
0,4
X
0,5

Fig. 2.

On voit que, pour une même valeur de x :

(3) $$(\Delta G^0)_{III} = \frac{1}{2}[(\Delta G^0)_I + (\Delta G^0)_{II}].$$

Or, nous avons montré dans ([1]) que l'on peut calculer des valeurs approchées de $(\Delta G^0)_I$ et $(\Delta G^0)_{II}$ et étudier les variations de ces grandeurs avec x à partir des résultats de mesures d'équilibre en remplaçant dans l'expression de (ΔG^0) les activités par les concentrations. Ces valeurs approchées seront désignées par $(\Delta G^0)^*$. Si nous appliquons le même mode de calcul aux équilibres métastables III, on doit avoir en première approximation :

(4) $$(\Delta G^0)^*_{III} \approx \frac{1}{2}[(\Delta G^0)^*_I + (\Delta G^0)^*_{II}].$$

Sur les figures sont représentées pour les températures 0° et 20°, d'une part, les variations de $(\Delta G^0)^*$ pour les équilibres I et II étudiés expérimentalement (lignes I et II) ainsi que les valeurs de $(\Delta G^0)^*_{III}$ calculées d'après la relation (4) (lignes III), d'autre part les résultats des mesures directes des équilibres métastables. On voit que ces résultats sont en accord avec les prévisions théoriques.

4. La vitesse de formation secondaire de la syngénite semble croître avec la solubilité des ions sulfuriques et celle-ci est d'autant plus faible que la valeur de x est plus grande (au moins entre $x = 0$ et $x = 0,3$) et que la concentration de la solution en ions chlorhydriques est plus élevée. Les solutions obtenues dans les essais sur les équilibres métastables contiennent de 5 à 12 g de chlorures pour 100 g de solution. Les durées de réaction sont 30 mn à 20° et 45 mn à 0°.

([1]) M. DAVION, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 751.
([2]) E. ABEL et J. M. FANTO, *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 1948, p. 97-108.
([3]) *J. Geology*, 61, 1953, p. 439-451.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude potentiométrique des équilibres complexes*. III. *Indicateurs potentiométriques*. Note (*) de M. **JEAN LEFEBVRE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les réactions étudiées au moyen d'indicateurs potentiométriques peuvent être interprétées à l'aide de la surface potentiométrique. Application à l'oxalate de magnésium et au citrate de calcium.

L'étude d'un système dont les composants A et B n'ont pas de potentiel directement accessible peut être effectuée au moyen d'un indicateur Z réagissant de manière connue avec l'un des constituants, A par exemple. Une relation directe entre les potentiels inconnus pA et pB, et le potentiel mesuré pZ

(pH dans le cas des ions H^+) est fournie par la surface potentiométrique [1] :

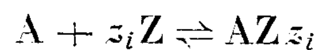
$$S_{1,2} = [a\mathrm{pA} + b\mathrm{pB} + x\mathrm{pZ} + 0{,}43\,N]_{x_1}^{x_2}$$

où a, b, x sont le nombre de moles de A, B, Z mélangées dans le volume V et N le nombre de particules en solution.

Il est ainsi possible de déterminer l'état du système en $x_1 = 0$ (i. e. en l'absence de l'indicateur Z) à partir d'un état connu en x_2. Ce dernier sera simple et facile à définir si un excès raisonnable de Z suffit à complexer entièrement le composant A, car à cet instant du titrage les b moles de B introduites dans la solution se retrouvent à l'état libre, d'où : $(B)_2 = b/V$.

On reconnaîtra que cette condition est pratiquement remplie lorsque l'on verra (*fig.* 1) la courbe de titrage du mélange des composants A et B se confondre avec celle de A seul dans les mêmes conditions de dilution totale V.

Si la réaction indicatrice est de la forme :



$$A + z_i Z \rightleftharpoons AZz_i$$

(comme c'est généralement le cas lorsque A est un anion et que l'indicateur est l'ion H^+), le nombre de particules correspondant à A et molécules dérivées AZz_i est égal, en x_2, au nombre de moles introduites en solution, a, d'où :

$$N_2 = a + b + V(Z)_2$$

et la surface comprise entre $x = 0$ et la limite simple x_2 a pour valeur

$$(1) \qquad S_{0,2} = -a \log \frac{(A)_2}{(A)_0} - b \log \frac{b}{V(B)_0} + x_2 pZ_2 + 0{,}43\,[a + b + V(Z)_2 - N_0].$$

D'autre part, lorsque l'on examine le déplacement des courbes de titrage causé par la seule variation de b, il apparaît que c'est la surface s (*fig.* 1), comprise entre la courbe de titrage de A seul et une courbe quelconque, qui est en relation directe avec la plus ou moins grande complexité du système étudié. Or, précisément (1) peut s'écrire :

$$S_{0,2} = \left[-a \log \frac{V}{a}(A)_2 + x_2 pZ_2 + 0{,}43\,V(Z)_2 \right] + a \log \frac{V}{a}(A)_0 + b \log \frac{V}{b}(B)_0 + 0{,}43\,(a + b - N_0)$$

où le terme entre crochets représente la surface potentiométrique $S'_{0,2}$ correspondant à la courbe de titrage de A seul. Par différence entre $S'_{0,2}$ et $S_{0,2}$ on obtient :

$$(1') \qquad s = -a \log \frac{V}{a}(A)_0 - b \log \frac{V}{b}(B)_0 + 0{,}43\,(N_0 - a - b)$$

surface qui ne fait plus intervenir que des valeurs caractéristiques du système étudié en $x = 0$.

On a de même pour les dérivées

$$\text{(II)}\qquad \frac{\partial s}{\partial b} = -\frac{\partial S_{0,2}}{\partial b} = -\log\frac{V}{b}(B)_0$$

$$\text{(III)}\qquad \frac{\partial s}{\partial \log V} = \frac{\partial S'_{0,2}}{\partial \log V} - \frac{\partial S_{0,2}}{\partial \log V} = N_0 - a - b.$$

Application à l'oxalate de magnésium. — La nature des complexes formés par les ions oxalate et Mg en solution aqueuse est assez controversée. On pensa d'abord qu'il se formait $MgOx_2^{--}$ mais Pedersen ([2]) utilisant les travaux d'autres auteurs conclut à l'existence de MgOx, que T. Holth ([3]) suppose

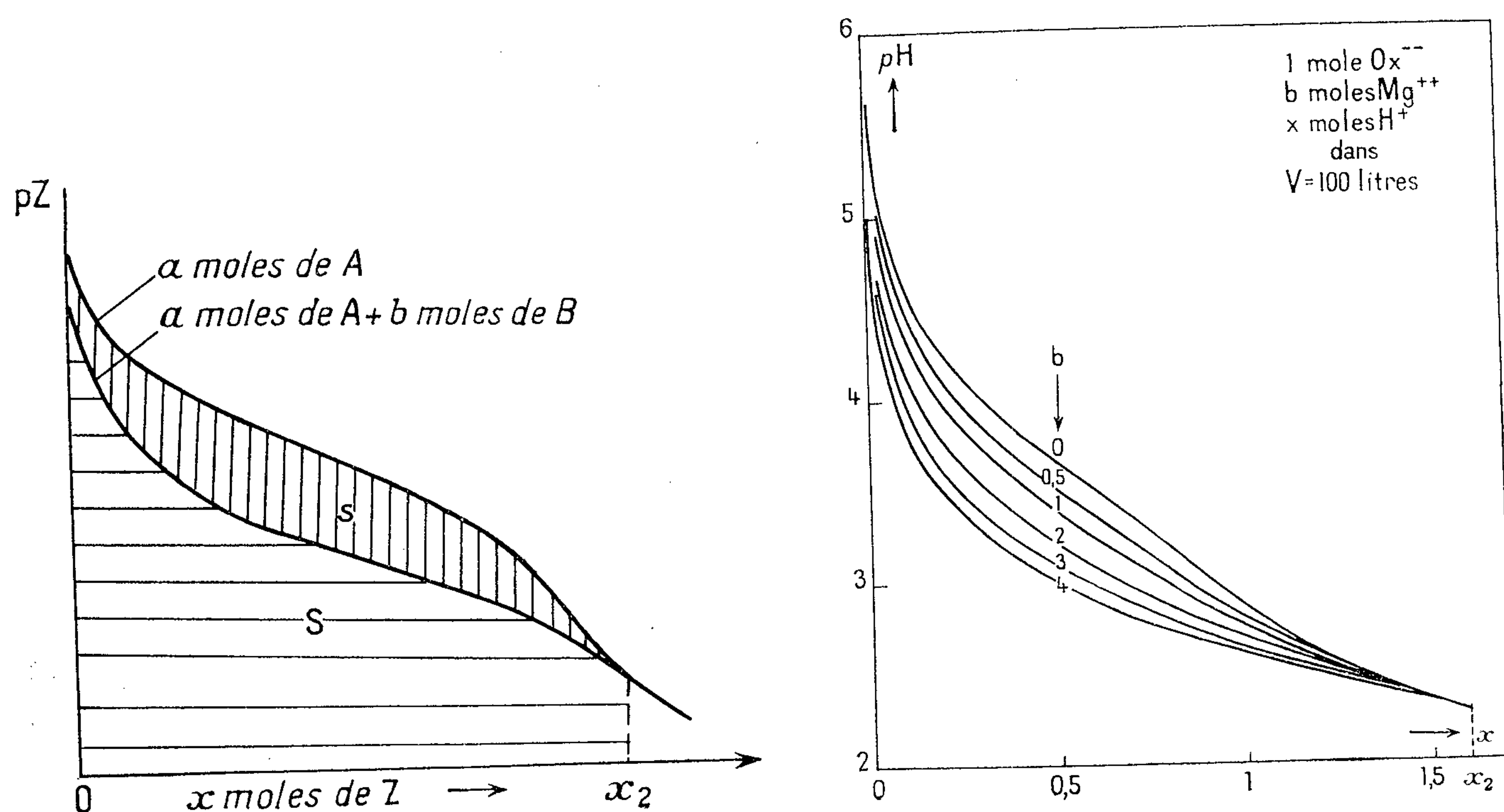


Fig. 1. Fig. 2.

polymérisé en $(MgOx)_n$. Comme les calculs de Pedersen ont trait à de faibles concentrations en Ox^{--} ($<$ 0,001 M), il se peut que les composés 1 et 3 soient négligeables dans de telles solutions, mais se révèlent en milieu plus concentré. Aussi avons-nous repris l'étude de ce problème en faisant varier les concentrations des composants dans des limites plus larges, toutefois compatibles avec le maintien d'une force ionique constante (on opère en présence de NO_3K M).

La figure 2 représente les courbes de neutralisation pour $V = 100$, $a = 1$ mole d'oxalate, et $b = 0$, 0,5 1, 2, 3 et 4 moles de Mg^{++}. Nous avons étudié aussi les dilutions $V = 25$, 50 et 200.

Le tableau de résultats donne la valeur des surfaces s en fonction de b et V.

b.	V = 25.	V = 50.	V = 100.	V = 200.
0,5	0,31	0,22	0,14	0,08
1	0,54	0,38	0,25	0,15
2	0,83	0,61	0,42	0,27
3	1	0,76	0,54	0,36
4	–	–	0,63	–

Les équations (I′), (II) et (III) permettent de calculer les concentrations en Ox^{--} et Mg^{++} libres ainsi que N avant toute addition d'acide fort ($x = 0$). Par exemple pour $V = 100$ et $b = 1$, on a $\partial s/\partial b = 0,20$; $\partial s/\partial \log V = -0,38$; $s = 0,25$; d'où : $(Mg) = 0,0063$; $(Ox) = 0,0061$; $N = 1,62$. On en déduit :

— la quantité d'oxalate complexé : $1/V\text{-}(Ox) = 0,0039$;

— la quantité de magnésium complexé : $b/V\text{-}(Mg) = 0,0037$;

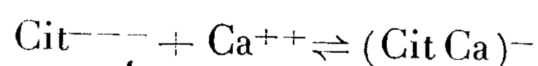
— la quantité de particules complexées : $N/V\text{-}(Mg) - (Ox) = 0,0038$.

D'une façon générale, on constate qu'à la précision des expériences près, le rapport entre ces dernières quantités est toujours égal à 1. Il n'existe donc, conformément aux vues de Pedersen, qu'un seul complexe de formule MgOx (constante de dissociation, à 27° et en présence de $NO_3K\,M$, $= 1,02.10^{-2}$).

Remarque. — Lorsque le mélange des composants ne donne lieu qu'à la formation d'un seul complexe, les quantités $(A)_0$, $(B)_0$, N_0 figurant en (I′) peuvent être exprimées en fonction de α, coefficient de dissociation du complexe, dont la valeur se déduit alors immédiatement de la mesure de s. Citons l'exemple du citrate de calcium $(CitCa)^-$ (4) : si les proportions de citrate et de calcium sont stœchiométriques (1/1), on obtient :

$$-2\log\alpha = s + 0,43(1-\alpha)$$

Les résultats des mesures que nous développerons par ailleurs donnent une valeur moyenne de 3,20 pour le pK de la réaction



$$Cit^{---} + Ca^{++} \rightleftharpoons (Cit\,Ca)^-$$

à 28° et en présence de ClNa 0,15 M.

L'utilisation de la surface potentiométrique présente dans ce cas l'avantage d'intégrer toutes les mesures de pH effectuées, donc de donner une valeur aussi précise que celle obtenue à partir des mesures directes de pCa.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1037.

(2) *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1938, p. 277.

(3) *Anal. Chem.*, **21**, 1949, p. 1221.

(4) JOSEPH, *J. Biol. Chem.*, **164**, 1946, p. 529.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du gaz sulfureux sur l'amalgame de sodium.* Note de Mlles **HÉLÈNE OSTERTAG** et **YVETTE CHASSAIN**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le gaz sulfureux réagit sur l'amalgame de sodium en donnant tout d'abord le dithionite (hydrosulfite) $Na_2S_2O_4$. Lorsque l'amalgame s'appauvrit les produits de dégradation tels que $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3, Na_2SO_4, Na_2S et HgS apparaissent en quantité croissante.

Le dithionite de sodium peut être préparé par réduction de l'amalgame par le bisulfite de sodium (1), (2).

Le gaz sulfureux dissous dans l'alcool ou autre solvant organique, ne produit que de faibles quantités de $Na_2S_2O_4$ en l'absence de bisulfite ([3]).

A l'état rigoureusement sec, aucune réaction ne se produit entre le gaz sulfureux et l'amalgame de sodium. Mais en présence d'une trace d'eau, l'amalgame se recouvre immédiatement d'une poudre blanche. L'analyse y décèle des quantités notables de dithionite $Na_2S_2O_4$.

Rougeot ([4]) en faisant agir directement le gaz sulfureux sur de l'amalgame de sodium liquide a obtenu un produit dans lequel le rapport $S/Na = 1,46$ et a conclu à la formation d'hydrosulfite.

Appareil. — Sans connaître le travail de cet auteur, nous avons entrepris une étude quantitative de la réaction dans un appareil analogue à celui décrit antérieurement ([5]), et dans lequel des quantités déterminées d'amalgame et de gaz pouvaient circuler, chacun en un circuit fermé.

Le circuit de l'amalgame était constitué par un tube vertical en pyrex, placé dans un thermostat réglé à 0,1° C près. Un volume connu d'amalgame coulait le long des parois jusque dans un flacon-réservoir, d'où il était repris et remonté à la partie supérieure de l'appareil à l'aide d'une pompe.

Le circuit des gaz comprenait une spirale en verre plongeant dans un deuxième thermostat réglé à une température identique à celle du premier. Cette spirale était branchée aux extrémités du tube à chute. Une pompe à membrane insérée tout d'abord dans le circuit a été supprimée dans la suite en vue d'éviter des pertes de gaz par diffusion. Une burette de Bunte permettait de prélever des gaz en vue de leur analyse et de remplacer en cours d'expérience le gaz sulfureux absorbé par l'amalgame. L'amalgame de sodium était préparé par électrolyse d'une solution de NaOH; le gaz sulfureux provenait d'un syphon.

Conduite d'une expérience. — Après avoir fait le vide dans l'appareil on le remplit de gaz sulfureux pur ou dilué, puis on introduit une certaine quantité d'amalgame de titre connu. La réaction commence immédiatement, on la suit à la burette de Bunte. A la fin on fait le vide pour remplacer le gaz sulfureux par de l'azote pur et sec. L'analyse des gaz est faite au début et à la fin de chaque expérience.

Analyse. — On introduit dans le flacon-réservoir une quantité connue d'eau soigneusement dégazée. Après dissolution des sels, on prélève en une seule opération et aussi vite que possible des parties aliquotes qui sont immédiatement mises au contact du réactif voulu, en vue d'arrêter l'évolution de la solution, particulièrement rapide dans ce cas.

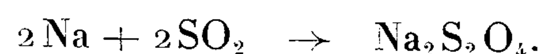
Tous les dosages du dithionite sont basés sur ses propriétés réductrices. Mais chaque méthode, que ce soit celle au formol, à l'indigo, au sulfate de cuivre ammoniacal, au ferrocyanure de potassium ou au perchlorure de fer, donne des résultats qui ne se retrouvent que très approximativement à l'aide d'une autre. De plus les produits de décomposition du dithionite tels que SO_3^{--},

$S_2O_3^{--}$, S^{--} faussent considérablement les résultats. Nous avons vérifié par des essais systématiques que le dosage à l'indigo semble être le moins affecté. Toutefois il est faussé par la présence d'amalgame.

L'analyse totale du dithionite, comprenant le dosage de $S_2O_4^{--}$, S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, SO_4^{--}, du sodium et du soufre total est très délicate : $S_2O_4^{--}$ était titré à l'indigo; S^{--} était chassé par CO_2 sous forme de H_2S et dosé par l'iode; $S_2O_3^{--}$ était transformé en $S_4O_6^{--}$ et réduit par H naissant en H_2S ; SO_3^{--} était dosé par iodométrie après oxydation de $S_2O_4^{--}$ par $CuSO_4$ et de $S_2O_3^{--}$ par $HgCl_2$. Enfin SO_4^{--} était dosé gravimétriquement après décomposition des autres composés par HCl en atmosphère inerte. Nous avons constaté que les erreurs les plus importantes provenaient du dosage de SO_3^{--}.

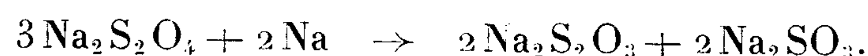
Résultats. — Nous avons opéré avec des amalgames titrant de 2,2 à 0,2 ‰ de Na à des températures variant entre 0 et 40° C. Le gaz sulfureux était utilisé soit à l'état pur soit dilué avec de l'azote.

L'expérience a montré qu'au premier stade de la réaction et quelles que soient les conditions initiales, il y a uniquement formation de dithionite d'après



$$2\,Na + 2\,SO_2 \rightarrow Na_2S_2O_4.$$

En effet les teneurs en $S_2O_4^{--}$ de la poudre blanche obtenue dès le début de l'attaque dépassent souvent 90 % et sont d'autant plus élevées que l'analyse est faite plus rapidement. Dans un deuxième stade et bien avant l'épuisement de l'amalgame, les sels prennent une teinte grisâtre alors que leur titre en $S_2O_4^{--}$ s'abaisse. En même temps on observe la formation de quantités croissantes de thiosulfate et de sulfite accompagnées d'un peu de sulfate. Malgré l'imperfection des analyses, on constate dans la plupart des essais la présence d'un nombre équivalent de molécules de $Na_2S_2O_3$ et de Na_2SO_3. On peut admettre que la dégradation du dithionite en présence d'amalgame se fait d'après la réaction

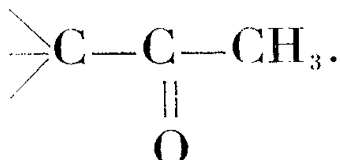


$$3\,Na_2S_2O_4 + 2\,Na \rightarrow 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_3.$$

Enfin quand la réaction est conduite jusqu'à épuisement total de l'amalgame, le produit obtenu est gris, sent fortement l'acide sulfhydrique et contient des quantités notables de sulfure de mercure, responsable de sa teinte. En même temps les teneurs en dithionite de sodium deviennent faibles, de l'ordre de 20 à 30 %. La présence de sulfure semble due à la réduction totale du bioxyde de soufre par le sodium.

(1) AVEDIKIAN, U. S. **2.576.769**, 1951.
(2) PATEL et RAO, *Proc. Nat. Inst. Sc. India*, **15**, 1949, p. 127.
(3) FRAEHMOS, *Thèse* (Thann).
(4) ROUGEOT, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1497.
(5) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 684.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode d'aminoalcoylation de cétones encombrées du type :*



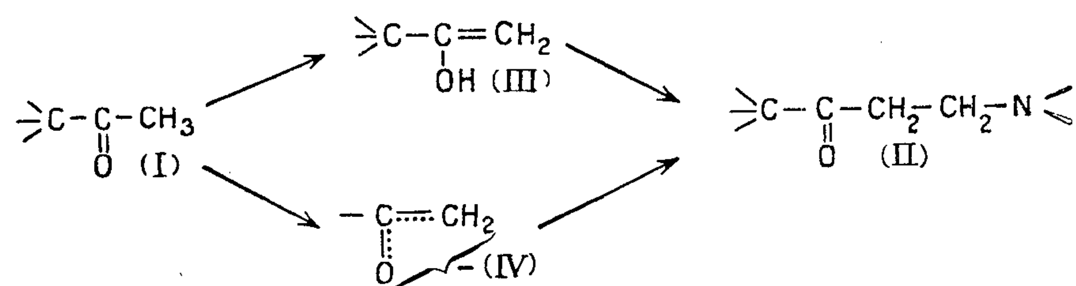
Note de Mme **Micheline Charpentier-Morize**, Mme **Henriette Rivière-Larramona** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des énolates halogénomagnésiens des cétones α-trisubstituées du type $\gt C-CO-CH_3$, sur les aminoéthers $RO-CH_2-N\lt$ conduit avec de bons rendements aux β-aminocétones correspondantes, $\gt C-CO-CH_2-CH_2N\lt$.

La transformation des cétones α-trisubstituées (I) en β-aminocétones correspondantes (II) par les méthodes habituelles est difficile parfois même impossible ([1]), ([2]), ([3]), ([4]).

Bien que l'expérience montre que l'encombrement du carbonyle semble être en liaison avec ce phénomène, on ne sait cependant pas quelles en sont les causes directes. Les mécanismes qui sont généralement proposés pour les réactions d'aminoalcoylation des cétones, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin ([5]) ([6]), ne permettent pas de préciser l'influence que pourrait exercer l'encombrement du carbonyle sur ces processus ([4]).

En effet, il est admis aujourd'hui que le remplacement d'un hydrogène en α du carbonyle par un groupe aminoalcoylé implique une transformation préalable de la cétone soit en énol (III) (milieu acide), soit en anion énolate (IV) (milieu basique), suivie d'une réaction de ces composés avec le réactif aminoalcoylant. Or, on ne conçoit pas de quelle manière un tel processus pourrait être gêné par l'emcombrement stérique du carbonyle.

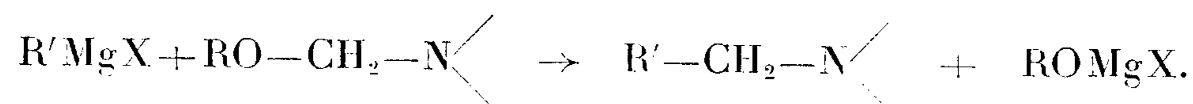


C'est, d'une part, pour tenter d'éclaircir ce problème, et, d'autre part, pour trouver un accès facile aux β-aminocétones du type (II) que nous nous sommes proposées de chercher des nouvelles conditions d'aminoalcoylation de cétones encombrées.

Une des voies possibles qui s'offre à l'esprit consiste à mettre à profit la particularité que présentent les cétones encombrées de se transformer, en présence des organomagnésiens, en énolates halogénomagnésiens correspondants ([7]), ([8]).

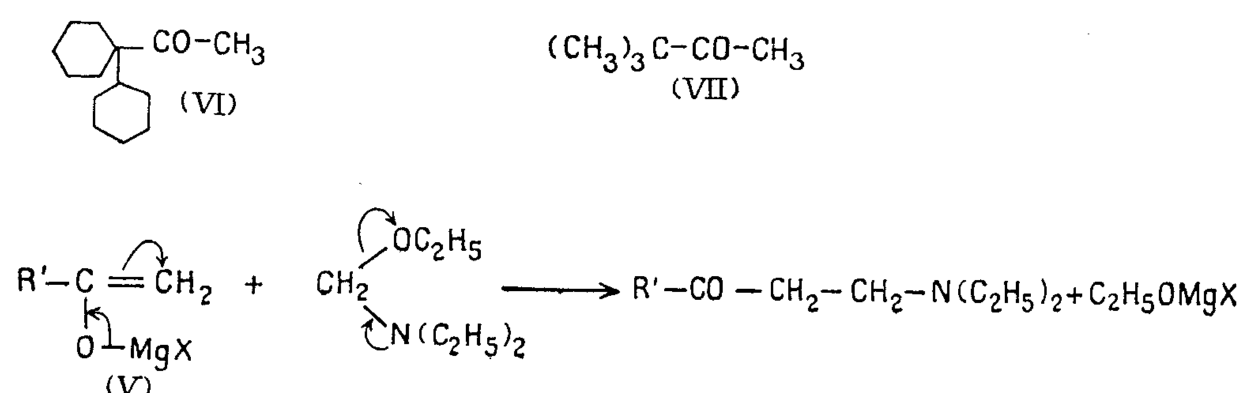
Ces composés auxquels on attribue généralement la structure (V) se comportent souvent en milieu éthéré comme de vrais réactifs de Grignard ([7]), ([9]).

On pouvait donc espérer que l'action de tels composés sur un α-aminoéther serait susceptible de donner lieu à une réaction d'aminocalcoylation. On sait en effet que les α-aminoéthers mis en présence d'un organomagnésien conduisent aux amines ([10]), ([11]) par une réaction qui peut être schématisée comme suit :



L'expérience a confirmé nos prévisions : en suivant cette voie, nous avons réussi l'aminocalcoylation d'une part, de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthylcétone (VI), fortement encombrée et totalement réfractaire à la réaction de Mannich ([4]), et d'autre part de la pinacolone (VII), dont l'aminoalcoylation par les méthodes habituelles est difficile ([1]).

Sans préjuger de son mécanisme réel, il est possible de représenter cette réaction, qui constitue une nouvelle méthode d'aminoalcoylation, par le schéma suivant :



En conclusion, les résultats du présent travail montrent que les énolates des cétones encombrées tout comme les énolates et les énols des cétones non encombrées donnent lieu aux réactions d'aminoalcoylation. Ils semblent indiquer en outre qu'une des causes possibles de l'échec de la réaction de Mannich dans le cas des cétones encombrées pourrait être la position de l'équilibre céto-énolique de ces composés ([12]). En effet, un des points essentiels de la nouvelle méthode d'aminoalcoylation réside dans le fait que la transformation des cétones en énolates par les organomagnésiens est un processus parfaitement irréversible ([13]) et non pas une réaction d'équilibre, comme c'est le cas dans les conditions habituelles de la réaction de Mannich.

Partie expérimentale. — L'énolate halogénomagnésien de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthylcétone (VI) peut être obtenu à partir de n'importe quel réactif de Grignard; cependant pour les cétones dont le carbonyle est peu encombré [comme c'est le cas pour la pinacolone (VII)], il est nécessaire de prendre un organomagnésien encombré.

Préparation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) β-diéthylaminoéthylcétone. — L'énolate chloromagnésien de (VI) est ajouté goutte à goutte, et avec agitation mécanique à l'éthoxydiéthylaminométhane dilué dans l'éther. On obtient 75 % de (cyclohexyl-1 cyclohexyl) β-diéthylaminoéthylcétone. Chlorhydrate : F : 166 (banc chauffant) Cl % : calculé 10,7; trouvé 10,7.

Le chlorhydrate de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) β-diéthylaminoéthyl cétone chauffé 5 h en milieu fortement acide avec entraînement à la vapeur, n'a pas conduit à la cétone éthylénique correspondante. Le fait que ce chlorhydrate ait été récupéré dans son intégralité prouve que l'amino-alcoylation a bien eu lieu sur le carbone du méthylène et non sur l'oxygène de l'énolate chloromagnésien.

L'iodométhylate de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) β-diéthylaminoéthyl cétone $C_{20}H_{38}NOI$ placé dans les conditions de la réaction d'Hofmann (solution aqueuse avec suspension d'Ag_2O) n'a pas conduit à la cétone éthylénique correspondante, mais à la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone (VI) et à du formol résultant de la coupure de la molécule. Le mécanisme de cette réaction de coupure est en cours d'étude.

Préparation de la tertiobutyl β-diéthylaminoéthyl cétone $C_{11}H_{23}NO$. — L'énolate a été préparé en évitant tout échauffement. L'action de l'éthoxy diéthylaminométhane conduit à 30 % de tertiobutyl β-diéthylaminoéthyl cétone. Chlorhydrate : Cl % : calculé, 16,2; trouvé, 16,8.

Il est intéressant de signaler que si dans les deux cas étudiés, les réactifs sont ajoutés dans l'ordre inverse, on obtient presque intégralement des produits non aminés de condensation dont la structure est à l'étude.

(1) C. Mannich et W. Hof, *Arch. Pharm.*, 265, 1927, p. 589.

(2) C. Mayer, *Thèse*, Paris, 1939, p. 26.

(3) H. E. Zaugg, M. Freifelder et B. W. Horrom, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 1191.

(4) M. Charpentier-Morize, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 497.

(5) E. R. Alexander et E. J. Underhill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4014.

(6) S. V. Lieberman et E. C. Wagner, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 1001.

(7) R. C. Fuson, W. O. Fugate et C. H. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2362.

(8) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, « *Grignards Reactions of Nonmetallic Substances* ». *Constable*, London, 1954, p. 1030.

(9) A. N. Nesmeyanov et M. I. Kabatchnik, *XIVe Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Zurich, 1955; *Experientia Supplementum*, II, Birkhaüser Verlag Basel und Stuttgart, 1955, p. 49.

(10) G. M. Robinson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 532.

(11) A. T. Stewart et C. R. Hauser, *J. Amer. Soc.*, 77, 1955, p. 1098.

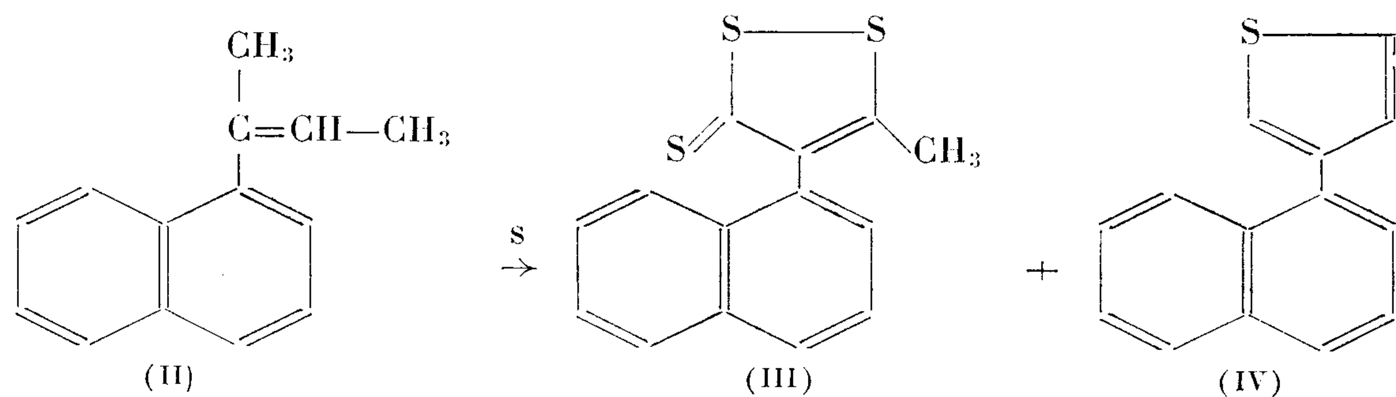
(12) Il est possible, également, que les cétones (I) donnent dans les conditions de la réaction de Mannich une O-aminoalcoylation et non pas une C-aminoalcoylation.

(13) De plus, si cette aminoalcoylation implique un mécanisme concerté, ce milieu réactionnel ne peut être que très favorable à ce type de mécanisme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle préparation d'arylthiofènes.* Note de MM. **Josef Schmitt**, **Michel Suquet** et **René Fallard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Description d'une nouvelle méthode de préparation des bis-aryl-2.3 et -2.4 thiofènes par action du soufre à température élevée respectivement sur les α-éthylstilbènes et les bis-aryl-2.4 butènes-2. Extension à la formation simultanée de deux noyaux thiofèniques dans une même molécule.

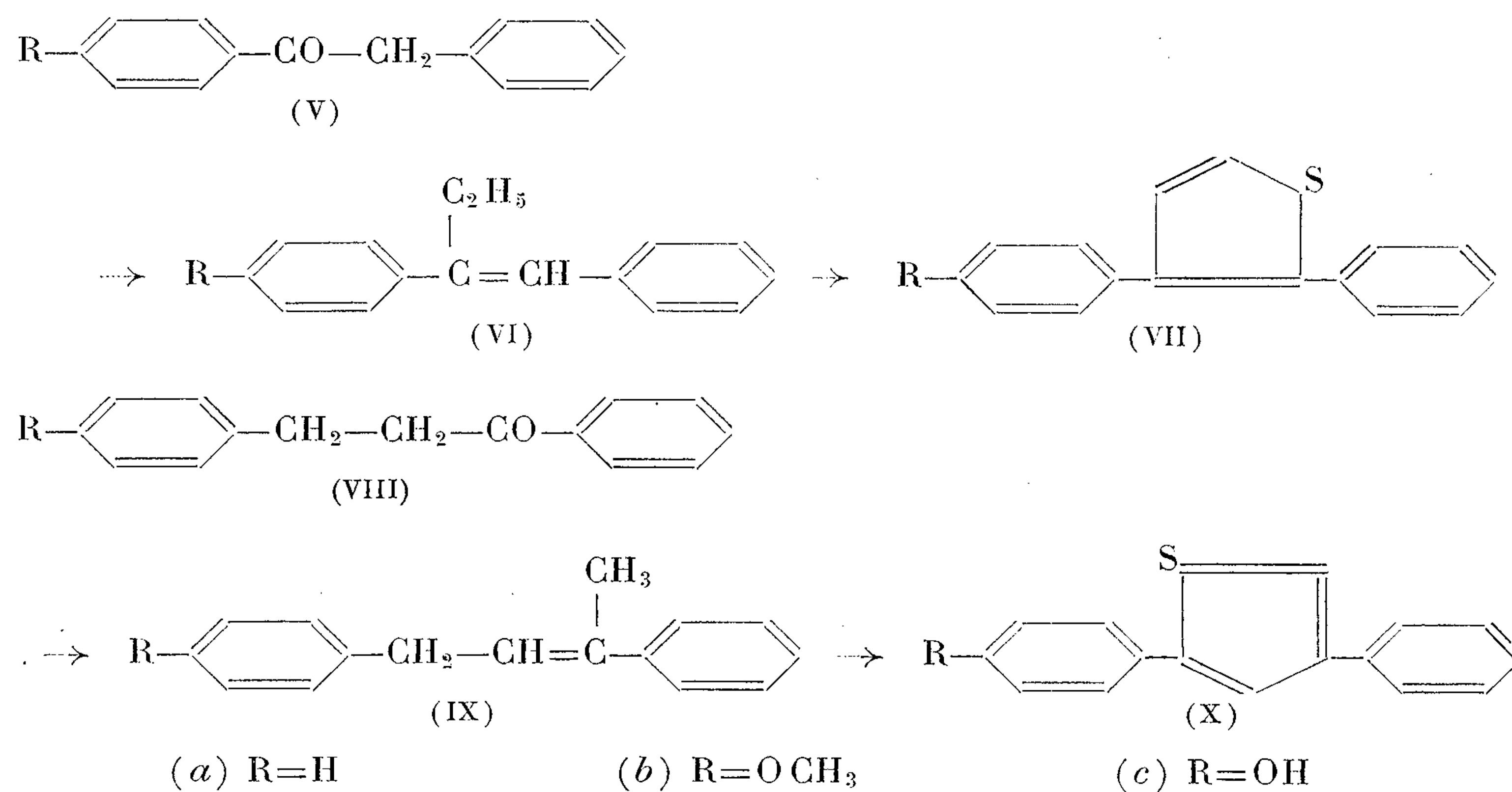
Au cours de nos travaux sur les dithiole-1.2 thiones-3 ([1]), ([2]) nous avons constaté que l'action du soufre à température élevée sur un composé présentant la configuration R—C(CH_3)=CH—CH_3 (I) conduit simultanément à une dithiole thione de couleur rouge et à un composé de structure thiofénique incolore. Ainsi, l'anisyl-2 butène-2 donne à la fois l'anisyl-4 méthyl-5 dithiole-1.2 thione-3 et l'anisyl-3 thiofène ([1]); de même l'α-naphtyl-2 butène-2 (II) par action du soufre à 300° fournit l'α-naphtyl-4 méthyl-5 dithiole-1.2 thione-3 (III) F 138° et l'α-naphtyl-3 thiofène (IV) F 147° tous deux originaux.



Cette synthèse du noyau thiofénique nous a conduits à étudier la préparation de bis-aryl-thiofènes en utilisant comme produits de départ des composés bis-arylés dont la molécule présente une chaîne éthylénique soit identique soit suffisamment voisine du modèle buténylique (I) indiqué plus haut pour que celui-ci puisse être formé par une simple tautomérie. Les plus accessibles des produits répondant à cette définition sont les bis-aryl-1.2 butènes-1 ou α-éthylstilbènes (VI) obtenus par l'action du bromure d'éthylmagnésium sur une désoxybenzoïne convenablement choisie (V) et les bis-aryl-2.4 butènes-2 (IX) qui sont préparés par action d'un halogénure de méthylmagnésium sur les arylpropiophénones (VIII).

L'action du soufre à 250° sur les composés (VI) et (IX) nous a conduits respectivement aux thiofènes (VII) et (X) qui ont été isolés par une simple distillation aux environs de 200° sous 0,5 mm suivie d'une ou de plusieurs cristallisations dans un solvant approprié. Par cette méthode simple nous avons obtenu : le bis-phényl-2.3 thiofène (VII *a*), Rdt 28 %,

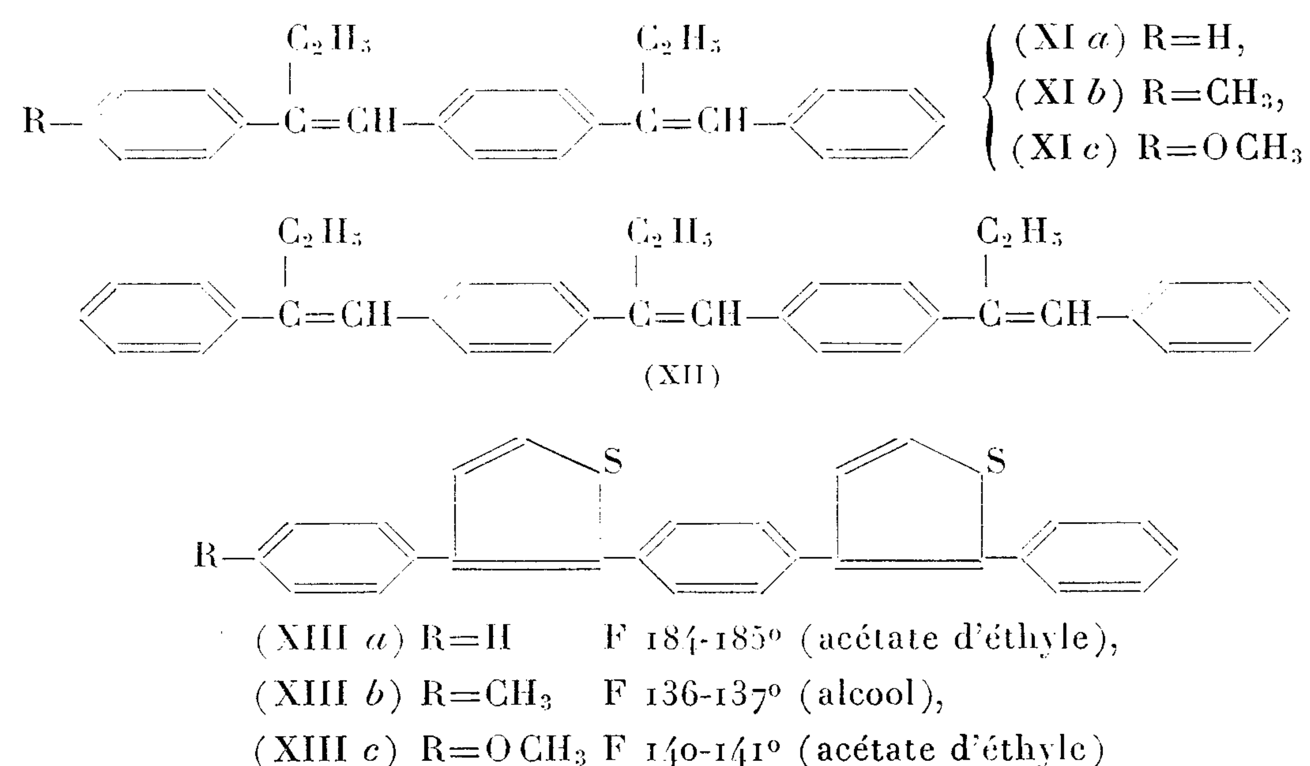
F 83° (alcool) déjà préparé par action du trisulfure de phosphore sur l'acide β-phényl β-benzoylpropionique ([3]); le phényl-2 *p*-anisyl-3 thiofène (VII *b*), Rdt 35 %, F 68° (alcool) qui, déméthylé par le chlorhydrate de pyridine à 200°, conduit au phénol correspondant (VII *c*) F 104-105° (benzène); le bis-phényl-2.4 thiofène (X *a*), Rdt 55 %, F 120-122° (alcool), composé connu depuis longtemps, la meilleure méthode de préparation, jusqu'à maintenant, étant celle qui utilise l'action du chromite de cuivre sur le « disulfure d'anhydro-acétophénone » ([4]) et, enfin, le phényl-2 *p*-anisyl-4 thiofène (X *b*), Rdt 69 %, F 162° (acétate d'éthyle).



Ces techniques de sulfuration présentent l'intérêt, outre d'utiliser des réactions faciles à répéter au laboratoire, de rendre possible la préparation de thiofènes dont les substituants arylés en 2,3 ou en 2,4 peuvent être différents ce qui représente un avantage par rapport à la plupart des méthodes présentées jusqu'à maintenant.

Ayant à notre disposition des produits qui présentent deux ou trois fois la configuration de la désoxybenzoïne à savoir, entre autres, les phénacyl (*p*-méthyl, *p*-méthoxy)-4 désoxybenzoïnes et la phénacyl-4 phénylacétyl-4′ désoxybenzoïne, composés dont nous avons déjà indiqué la synthèse ([5]), ([6]), ([7]), nous les avons transformés par action du bromure d'éthylmagnésium respectivement en « poly-α-éthylstilbènes » (XI *a*), (XI *b*), (XI *c*), (XII) que nous avons soumis à l'action du soufre vers 250°. Après distillation sous 1 mm et plusieurs cristallisations dans un solvant approprié nous avons isolé les trois bis-thiofènes à savoir les (phényl ou *p*-totyl ou *p*-anisyl-3′ thiényl-2′)-1 (phényl-2″ thiényl-3″)-4 benzènes (XIII *a*, *b*, *c*), Rdt 10 à 13 %. Ils se présentent sous la forme de produits jaunes bien cristallisés. Leur analyse élémentaire et leur formation par analogie avec celle des monothiofènes établissent leur constitution. Il ne nous a pas

encore été possible d'isoler un tris-thiofène à partir du mélange obtenu par sulfuration du tris α-éthylstilbène (XII).



(1) J. SCHMITT et A. LESPAGNOL, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 459.
(2) J. SCHMITT et M. SUQUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 84.
(3) J. L. MELLES et H. J. BACKER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **72**, 1953, p. 314.
(4) E. CAMPAIGNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1944, p. 684.
(5) J. SCHMITT, M. SUQUET, J. BOITARD et P. COMOY, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2538.
(6) J. SCHMITT et J. BOITARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1033.
(7) J. SCHMITT, M. SUQUET et P. COMOY, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1055.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude radiocristallographique du sulfate double octohydraté de cérium et d'ammonium* $(SO_4)_3Ce_2$, $SO_4(NH_4)_2$, $8H_2O$. Note de M. **JEAN BLANDIN** et Mme **BERTHE RÉRAT**, transmise par M. Charles Mauguin.

Préparation des monocristaux. L'étude radiocristallographique a montré qu'ils appartiennent au groupe de recouvrement n° 14 : $C_{2h}^5 - P2_1/a$; les paramètres de la maille ont les valeurs suivantes : $a_0 = 8{,}82$ Å ± 0,02 Å; $b_0 = 19{,}01$ Å ± 0,02 Å; $c_0 = 6{,}71$ Å ± 0,02 Å; $\beta = 97°30' \pm 30'$. La maille contient deux molécules de sulfate double octohydraté. Tableau des distances réticulaires observées dans le diagramme Debye-Scherrer.

Préparation. — Pour préparer le sulfate double de cérium et d'ammonium octohydraté (1), on mélange une solution de sulfate céreux octohydraté (2) ou ennéahydraté avec une solution de sulfate d'ammonium dans les proportions convenables. Le mélange ainsi obtenu est soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Après plusieurs jours, il se dépose des cristaux que nous avons identifiés par analyse thermique différentielle, comme répondant à

la formule $(SO_4)_3Ce_2$, $SO_4(NH_4)_2$, $8H_2O$. Nous avons également préparé ces mêmes cristaux en évaporant la solution à la température de 30°C dans une étuve pendant plusieurs jours. L'oxyde de cérium qui nous a servi à préparer le sulfate céreux provenait du Laboratoire des Terres Rares de Bellevue.

Étude radiocristallographique. — La méthode de préparation indiquée ci-dessus nous a permis d'obtenir des monocristaux très bien formés, incolores, transparents, se présentant sous forme de prismes monocliniques à base losange. Les diagrammes de Weissenberg ont montré que ces cristaux appartiennent au système monoclinique. Ils ont permis, d'autre part (après étalonnage de la chambre par un diagramme de bâtonnet de cuivre), la mesure précise des paramètres de la maille au moyen des réflexions d'ordres élevés de la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54050$ Å) sur les plans (100), (010) et (001), et la mesure de l'angle β. Cet angle β a également été mesuré au moyen du goniomètre optique. On trouve

$$a_0 = 8,82 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å};$$
$$b_0 = 19,01 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å};$$
$$c_0 = 6,71 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å};$$
$$\beta = 97^\circ, 30' \pm 30'.$$

La valeur de la densité, $d = 2,54 \pm 0,01$ (mesurée en mettant le cristal en suspension dans un mélange bromoforme-alcool ayant même densité que lui) a permis de déterminer que le nombre de molécules par maille est $Z = 2$ (valeur calculée $Z = 2,02 \pm 0,02$).

L'étude du réseau polaire montre que les réflexions possibles sont :

hkl : aucune condition;

$h0l$: $h = 2n$;

$0k0$: $k = 2n$;

ce qui conduit au groupe n° 14 : $C_{2h}^5 - P2_1/a$.

Par cristallisation dans le champ magnétique, on constate que ces cristaux présentent le phénomène de la double orientation ([3]).

Le diagramme de poudre a été effectué avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les raies observées sont indiquées dans le tableau suivant où d désigne les distances réticulaires en angströms et I l'intensité des raies correspondantes.

d.	I.	*d*.	I.	*d*.	I.	*d*.	I.
6,45.....	10	2,77.....	5	2,03.....	2	1,61.....	2
5,44.....	2	2,69.....	2	2,01.....	2	1,56.....	2
4,79.....	5	2,57.....	3	1,98.....	2	1,53.....	2
4,40.....	5	2,46.....	3	1,97.....	2	1,47.....	2
4,21.....	5	2,38.....	4	1,90.....	3	1,44.....	1
3,91.....	3	2,32.....	4	1,86.....	2	1,41.....	1
3,60.....	1	2,25.....	1	1,80.....	3	1,40.....	2
3,29.....	7	2,20.....	1	1,77.....	1		
3,20.....	7	2,14.....	4	1,74.....	3		
2,95.....	3	2,08.....	4	1,71.....	2		

(1) ZAMBONINI, *Mem. accad. Lincei*, 33, 1924, p. 301.
(2) J. BLANDIN et C. RÉRAT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1055.
(3) J. BLANDIN, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1718, et *Thèse*, Paris 1953; A. COTTON, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1775.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la formation du seuil Homs-Tripoli et le changement d'inclinaison longitudinale de la Bekaa septentrionale* (*Syrie-Liban*). Note (*) de M. ÉTIENNE DE VAUMAS, présentée par M. Charles Jacob.

Le seuil Homs-Tripoli qui sépare le Djebel Ansarieh du Liban est un des traits majeurs de l'architecture des massifs levantins. Il correspond non seulement à un accident morphologique, mais aussi à un ensellement structural considérable : du côté du Liban, les couches plongent de 2 000 m en 25 km; du côté du Djebel Ansarieh, de 1500 m en 60 km.

Les tracés des rivages des anciennes mers tertiaires (1) permettent de se faire une idée de l'âge de son apparition. Les déformations de la surface d'érosion pontienne précisent par ailleurs son évolution récente et éclairent du même coup la structure longitudinale de la Bekaa.

1. *Évolution du seuil durant le Tertiaire.* — Du Markab à la Haute Galilée libanaise, les dépôts nummulitiques disparaissent complètement. Le rivage de la mer lutétienne était donc à cette époque assez loin vers l'Ouest en face du seuil Homs-Tripoli. Il découle de cette observation que le Djebel Ausarieh méridional et le Liban septentrional étaient alors beaucoup plus larges et par conséquent plus élevés. Le seuil n'existait pas.

Au Vindobonien, la mer se tient également éloignée du bord actuel des montagnes dans ce secteur, sauf en arrière de Tripoli où elle transgresse au contraire sur la limite atteinte précédemment par le Nummulitique. Un premier seuil s'était donc formé en cet endroit durant l'Oligocène et le Burdigalien.

La mer plaisancienne, elle, suit très nettement les contours actuels du Liban et du Djebel Ansarieh, chevauchant partout les limites antérieures du Nummulitique et du Vindobonien. On peut en conclure que le seuil esquissé plus au Sud à l'Oligo-Burdigalien a disparu et a été remplacé au Pontien par la première apparition de l'ensellement actuel.

2. *Les déformations de la surface pontienne.* — A la fin du Pontien, une surface d'érosion qui sera fossilisée par les basaltes plaisanciens s'étend sur le Liban et le Djebel Ansarieh (2). A l'Est de la fracture libano-syrienne, elle plonge de tous les côtés en direction du Djebel Helou et s'y trouve au moins à 865 m au-dessous de l'horizontale. Il est bien évident que cette position n'est pas compatible avec l'écoulement des nappes basal-

tiques qui se sont épanchées sur elle et qui ont requis que la surface pontienne ait été inclinée de cette montagne vers l'extérieur.

La phase orogénique qui a amené la régression de la mer plaisancienne et qui a provoqué les phénomènes volcaniques intenses qui l'accompagnent, avait fait disparaître par conséquent le seuil Homs-Tripoli en redonnant toute sa hauteur à l'anticlinal Liban-Djebel Ansarieh. Dans son état actuel, le seuil ne date que d'une subsidence postérieure à ces événements. Les terrasses marines de Tartous fixent le *terminus ad quem* de cet enfoncement puisque les deux plus hautes ont une pente longitudinale vers le seuil tandis que la plus basse est demeurée horizontale. Cette subsidence s'est accompagnée de failles : failles de l'Akroum et de l'ouadi Gehennam qui précipitent la plongée du Liban, petit fossé de la Bonqeïa enfoncé dans les basaltes plaisanciens, rejeux de la fracture libano-syrienne.

3. *Le changement d'inclinaison de la Bekaa septentrionale.* — La reconstitution de cette évolution rend compréhensibles non seulement la structure du seuil lui-même, mais aussi la structure longitudinale de la Bekaa qui demeurait jusqu'ici un problème non résolu. Cette dépression voit en effet sa topographie et ses couches s'incliner de part et d'autre de Baalbeck d'où divergent dans des directions opposées l'Oronte et le Litani. Si son profil longitudinal correspond à celui de l'Anti-Liban dont aucune fracture importante ne la sépare, il est très différent de celui du Liban : la culmination de la Bekaa à Baalbeck se trouve en face de l'ensellement des hauts plateaux d'Akoura-Afka et la culmination majeure du Liban au Makmel n'a pas de correspondance dans la Bekaa qui ne cesse de descendre vers le Nord.

Cette structure s'explique si l'on restitue l'architecture et le relief qui existaient au moment du paroxysme orogénique de la fin du Plaisancien. A cette époque, le seuil Homs-Tripoli n'existait plus, le Djebel Hélou atteignait au moins 2 000 m, il se prolongeait vers l'Est par la dorsale palmyrénienne et formait avec elle une grande culmination transversale qui séparait les bassins du Litani et de l'Oronte. La Bekaa était donc toute entière inclinée du Nord vers le Sud comme l'atteste sans équivoque possible le fait que les laves plaisanciennes aient pu y pénétrer alors qu'elles s'y trouvent actuellement à contre-pente de la direction dans laquelle elles ont cheminé.

C'est la subsidence du seuil Homs-Tripoli à la fin du Pliocène et au début du Quaternaire qui est responsable de la structure et de la morphologie actuelles. Alors qu'à l'Ouest de la fracture libano-syrienne, cette subsidence n'affectait le Liban que dans son extrémité septentrionale (sur 25 km seulement), elle s'est propagée à l'Est de la fracture beaucoup plus au Sud, le col de Baalbeck devant être considéré comme le point extrême où elle s'est fait sentir.

Il est à noter que la Bekaa méridionale a connu à la même époque une subsidence locale qui l'a transformée en lac jusqu'à la période historique. Le centre de cette subsidence se trouve sur le même axe transversal que l'énorme ensellement du Barada qui sépare l'Anti-Liban et l'Hermon et qui s'est vraisemblablement approfondi à ce moment-là. Il faut remarquer cependant qu'à la différence du seuil Homs-Tripoli qui chevauche la fracture libano-syrienne, cet axe de subsidence du Barada et de la Bekaa méridionale ne se poursuit pas au Liban. Cet exemple montre que dans ces mouvements, les phénomènes ne se sont pas toujours passés de la même manière à l'Ouest et à l'Est de la fracture libano-syrienne; la différence de réaction déjà signalée du Liban septentrional et de la Bekaa Nord vis-à-vis de l'enfoncement du seuil Homs-Tripoli en était une autre preuve.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) Cartes géologiques de L. Dubertret.

(2) E. DE VAUMAS, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1632; et *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 257 et 326; *Le Liban. Étude de géographie physique* (*Thèse*, 1954).

GÉOLOGIE. — *L'étage Normannien et ses divisions*. Note de MM. **Louis Dangeard** et **Maurice Graindor**, présentée par M. Paul Fallot.

Des couches de galets situés entre 16 et 23 m au-dessus des hautes mers existent au Nord-Est du Cotentin et près de Grancamp. On est conduit à les attribuer à du Normannien ancien.

En 1936, le terme de *Normannien* avait été proposé (1) pour définir un étage bien représenté le long des côtes de l'Ouest de la France et caractérisé par un cycle sédimentaire complet et des dépôts variés; la terrasse marine correspondante se situant jusqu'à une altitude de 5 à 8 m en général.

Cependant divers auteurs ont montré, en particulier Denizot pour l'embouchure de la Loire (2), Guilcher pour la Bretagne méridionale (3), qu'il existait parfois un haut niveau se rattachant probablement au même cycle. Des terrasses marines équivalentes sont connues dans les îles anglo-normandes.

Des observations récentes ont attiré l'attention sur la présence de ce haut niveau sur la côte Nord-Est du Cotentin (4) et ont permis d'en dresser une carte précise pour la Feuille de Saint-Vaast-la-Hougue au 1/50 000e. Nous avons confronté diverses observations que nous avions faites d'autre part et constaté que de Cherbourg à Quinéville et d'Isigny à Grancamp le même niveau existe.

Dans la première région, l'on observe de bonnes coupes dans les tranchées de la nouvelle route touristique, en particulier à Roville, Néville, Réthoville, Vrasville. Les galets et graviers, épais de 2 à 3 m, reposent sur la roche granitique, parfois sur de l'arène. Ils montent à 20-22 m au-dessus des hautes mers. Les galets de silex sont nombreux. Dans l'anse du Brick on remarque de volumineux galets de granite à la base de la formation.

Dans les secteurs rocheux, le haut niveau est presque toujours séparé du niveau inférieur par une bande d'affleurements granitiques, ce qui donne à la carte un aspect zoné caractéristique. Dans les vallons séparant les masses rocheuses, il intervient des phénomènes de solifluxion qui ont provoqué le mélange de limons et de matériaux empruntés au haut niveau; ainsi se trouve masquée la relation entre les terrasses.

La deuxième région présente des affleurements beaucoup plus restreints, en raison de la présence de limons très épais. Il existe cependant une nappe de galets qui s'étend parallèlement à la côte depuis Osmanville jusqu'à Cricqueville. Les gisements les plus intéressants sont : Le Douet (Sud de Maisy) et les Béthunes (Est de Fontenay). En ce dernier point le bord de la terrasse est bien dégagé par l'érosion. Partout le niveau de galets se situe entre 18 et 22 m; les résultats concordent avec ceux de la région de Barfleur.

En définitive nous proposons de diviser le Normannien en deux sous-étages et de ranger dans le *Haut Normannien* (ou Normannien I) les terrasses observées en Normandie entre 16 et 23 m au-dessus des hautes mers; le Bas-Normannien (ou Normannien II) comprenant les terrasses de 5 à 8 m si nombreuses sur tout le littoral. L'emploi du terme de Monastirien qui prête à confusion doit être définitivement rejeté.

Pour ce qui est de la comparaison avec la Méditerranée nous nous rangeons au point de vue exposé par Denizot dans sa *Coordination du Quaternaire* (5), c'est-à-dire que nous considérons le haut niveau comme du *Tyrrhénien I* et le bas niveau comme du *Tyrrhénien II*. Nous sommes aussi d'accord avec Gigout (6) car l'Ouljien du Maroc, qui paraît bien être l'équivalent du Bas-Normannien, est considéré par cet auteur comme du Tyrrhénien récent.

(1) L. DANGEARD, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, n° **10**, 1936, p. 164.
(2) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série **5**, 1935, p. 170.
(3) Le relief de la Bretagne méridionale de la baie de Douarnenez à la Vilaine. *Thèse*, La Roche-sur-Yon, 1948.
(4) M. J. GRAINDOR, *Bull. Serv. carte géol.*, 1954, **57**, n° **245**, p. 21.
(5) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, **19**, 1949, p. 238.
(6) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1955, p. 177.

GÉOLOGIE. — *Remarques sur la structure du secteur central du massif de Peyre-Haute, au Sud de Briançon, Hautes-Alpes (zone Briançonnaise). La Cordillère de Maravoise.* Note (*) de M. **Jacques Debelmas**, transmise par M. Léon Moret.

L'étude stratigraphique détaillée du secteur central du massif de Peyre-Haute fait apparaître des anomalies de sédimentation de part et d'autre d'une zone de rupture complexe de la série briançonnaise post-werfénienne, traduisant l'existence probable d'une nouvelle cordillère.

La bordure occidentale du massif de Peyre-Haute, qui forme la rive gauche de la Durance entre Briançon et Guillestre, est formée (1) de l'empilement de deux unités briançonnaises : l'inférieure représente au Nord la couverture normale du Houiller de Briançon et passe peu à peu vers le Sud, en se décollant, à la *Nappe de Champcella* qui affleure en gros, sur cette rive, de l'Argentière à la Roche de Rame. L'unité supérieure ou *Nappe de Peyre-Haute* forme les points culminants de l'extrémité Nord du Massif (Pic de Peyre-Haute, Tête du Peyron, etc.), puis, à la hauteur de la Roche de Rame, descend jusqu'au niveau de la plaine de la Durance, dont elle forme la rive gauche jusqu'à Montdauphin. A son extrémité orientale, se différencie un repli, caractérisé en outre par une série sédimentaire nouvelle (disparition du Rhétien et du Lias de Peyre-Haute, réapparition du Dogger), auquel L. Moret, E. Raguin et D. Schneegans (2) ont donné le nom de digitation de Maravoise. Mais l'étude des relations existant entre cette digitation et ce qui la suit à l'Est, n'a pratiquement jamais été abordée en raison de sa très grande complexité. Des observations qui font l'objet de cette Note et qui concernent seulement le secteur situé au Nord du torrent de Prareboul, nous allons tenter de dégager un fil directeur dans l'interprétation de cette zone.

J'ai montré (1) que la nappe de Peyre-Haute représentait la portion décollée du manteau sédimentaire primitif post-werfénien (c'est-à-dire supérieurs aux quartzites) qui succédait immédiatement vers l'Est à celle constituant la future nappe de Champcella ou la couverture normale du Houiller de Queyrières-Briançon. Et, de fait, sur le versant Nord de la Tête du Peyron, on voit (3) l'extrémité orientale de la nappe de Champcella se replier vers l'Ouest en une charnière compliquée, et donner une série inverse qui se poursuit à la base de la nappe suivante (nappe de Peyre-Haute) sur plus d'un kilomètre.

Les faciès permettent très bien de raccorder cette série inverse étirée et le front de l'unité supérieure (Saint-Crépin). Ils montrent d'autre part que la rupture en ce point du manteau sédimentaire primitif post-werfénien coïncide avec l'existence antérieure (au Mésozoïque) d'une zone de hauts-fonds où les lacunes de la série sédimentaire pourraient donc déjà être liées à une certaine activité orogénique (cordillère de Saint-Crépin).

Or l'extrémité orientale de la nappe de Peyre-Haute nous montre à son tour un phénomène de cet ordre, mais plus grandiose encore. Du Pic des Chalanches, au Nord, jusqu'à la Crête de Catinat au Sud, l'extrémité de la nappe de Peyre-Haute se rebrousse en une charnière souvent magnifiquement visible et donne une série inverse plus ou moins développée suivant les points (digitation de Maravoise), qui atteint son maximum d'amplitude sur le versant Nord du Grand Serre de la Cavale. On voit là succéder à la charnière du Cougnet une longue lame en série inverse de Trias, Dogger, Malm, marbres en plaquettes qui se suit subhorizontalement pendant 3 km environ, avec une régularité étonnante pour certains de ses termes : il y a là une structure dont je ne connais aucun autre exemple dans les zones internes alpines.

Mais, à la différence de la série inverse qui raccorde la nappe de Champcella à celle de Peyre-Haute, nous ne voyons ici aucune série normale sus-jacente à cette longue lame, mais seulement une unité « aberrante » que j'ai appelée « nappe de l'Agnelil-Pategou ». Celle-ci, par un mécanisme curieusement analogue à celui du Flysch de l'Embrunais, s'est trouvée constituée du rassemblement des marbres en plaquettes et du Flysch noir représentant une partie au moins de la couverture des unités plus orientales, puis, lors de son écoulement vers l'Ouest, a entraîné à sa base des écailles arrachées à plusieurs replis distincts. Cette nappe masque les rapports entre la digitation de Maravoise et ce qui la suit plus à l'Est, rapports également difficiles à préciser à cause du changement radical de style tectonique devenu brusquement très compliqué dans les nouvelles unités. Mais il est évident qu'il existe un hiatus entre elles et celle de Maravoise. Il correspond à une rupture du manteau sédimentaire post-werfénien primitivement continu, rupture dont nous allons essayer de préciser les conditions en examinant de très près la stratigraphie de toutes ces unités.

A partir de la digitation de Maravoise et dans les unités plus internes, la série stratigraphique post-triasique présente une certaine homogénéité dans les divers replis successifs : Dogger épais souvent fait de deux termes, l'un schisteux à la base, l'autre calcaire et massif au sommet; Malm également calcaire et massif, succèdant par une zone rougeâtre peu visible aux calcaires du Dogger.

Or en plusieurs points, tous situés sur la marge interne de la digitation de Maravoise, apparaissent des anomalies dans la série sédimentaire :

Du Nord au Sud, citons par exemple, sous le Pic des Chalanches les marbres en plaquettes directement au contact des calcaires triasiques ou par l'intermédiaire de lentilles de Malm ou de Dogger. A l'extrémité Ouest de la Crête du Pansier, disparition du Malm et transgressivité avec *hard-ground* des marbres en plaquettes sur un Dogger mince et massif, mais avec un ou plusieurs niveaux de brèches (cluse du torrent du Pansier). A l'extrémité Ouest de la crête de l'Alp Gaston (près du Grand Serre de la Cavale), au lieu dit le Gavie, existence d'une grosse lentille de brèche dans le Dogger.

De telles anomalies de sédimentation se retrouvent également dans certaines des écailles jalonnant la nappe de l'Agnelil-Pategou :

A l'Ouest des Chalets de Clapeyto, à la base des écailles complexes du point coté 2 472 du 20 000e, le Malm débutant par un magnifique Argovien rouge, repose directement sur le Trias. Même série, mais avec un Argovien moins développé, dans l'écaille inférieure (donc la plus externe) du Pic de Balart, à la base du versant Ouest (4) avec localement une minuscule lentille de Dogger.

Plus au Sud, sur la rive droite du vallon du Lauzet, en amont des Grangettes, au pied de la Crête de Pategou, le Malm repose directement sur le Trias, mais est réduit à une mince croûte bréchique.

Plus au Sud enfin, on pourrait expliquer ainsi les anomalies observées par M. Roques (5) sur la rive gauche du torrent de la Valette où localement Dogger et Malm disparaissent.

Ainsi, bien qu'une tectonique superficielle récente rende difficiles les observations, il semble donc qu'une fois de plus se vérifie le fait que les ruptures majeures du manteau sédimentaire primitif post-werfénien se font au niveau de zones où la sédimentation est incomplète ou troublée. L'existence de brèches montre ici le caractère orogénique de cette perturbation : autrement dit, nous trouverions dans ce secteur, trace d'une nouvelle cordillère que l'on pourrait, au moins provisoirement, appeler *cordillère de Maravoise*. L'état actuel des levés ne permet pas d'en connaître son extension vers le Sud.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) Voir J. Debelmas, *Les zones subbriançonnaise et briançonnaise occidentale entre Vallouise et Guillestre, Hautes-Alpes* (*Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, sous presse). Voir du même auteur : *Schéma structural du bassin de la Durance, entre Queyrières et Guillestre* (*Hautes-Alpes*), *Bull. Soc. Géol. Fr.* **6**, III, 1953, p. 123.

(2) *Note préliminaire sur la constitution géologique du massif de Pierre-Eyrautz* (*Hautes-Alpes*) (*C. R. S. Soc. Géol. Fr.*, 15 décembre 1930).

(3) *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, **246**, fasc. B, t. LIII, 1955, p. 267.

(4) Examinée en compagnie de M. Lemoine.

(5) *Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, **18**, 1936, p. 17.

RADIOGÉOLOGIE. — *Présence d'uranium dans les nodules phosphatés du Lias moyen des Vosges*. Note (*) de M. **Georges Jurain**, présentée par M. René Perrin.

Hypothèse d'une origine syngénétique de l'uranium dans les nodules phosphatés du Lias vosgien. Cette origine implique un pH compris entre 7 et 7,8 et un potentiel d'oxydoréduction inférieur à zéro.

La recherche et le dosage fluorimétrique de l'uranium dans divers échantillons recueillis sur les territoires des communes de Sandaucourt, Œlleville,

Totainville (Vosges) dans des formations appartenant au Lias moyen a donné les résultats suivant :

	Sandaucourt.	Œlleville.	Totainville.
Nodules phosphatés (moyenne)......	75 ± 7 p. p. m.	54 ± 5 p. p. m.	34 ± 3 p. p. m.
Nodules calcaires...	—	0,9 ± 0,09 p. p. m.	0,96 ± 0,09 p. p. m.

Des restes d'êtres organisés : Brachiopodes, Pecten, Ammonites, Belemnites ont été recueillis. Ils sont, soit totalement phosphatisés, soit calcifiés. Nous avons trouvé également sur des nodules phosphatés des géodes tapissées de pyrite.

Analyse des faits. — La concentration en uranium observée apparaît semblable à celle constatée par C. F. Davidson et D. Atkin ([1]), pour des nodules sénoniens de la vallée de la Somme et d'autres régions de France : Bordelais, Lot, Bourbonnais. Ces auteurs ont en effet trouvé par analyse radiométrique au compteur β à fenêtre en bout, une teneur en équivalent U_3O_8 comprise entre 0,002 et 0,007 %, soit une teneur en équivalent U de 17 à 59,5 p. p. m. L'uranium ne s'est pas fixé dans les nodules calcaires. G. Muchemblé ([2]) a remarqué ce phénomène de non-concentration de la radioactivité dans les niveaux calcaires. Il peut s'expliquer par la différence des rayons ioniques : 0,99 Å pour le calcium, 0,80 Å pour l'uranium à la valence 6 (cas du complexe carbonaté).

La présence de la pyrite indique un potentiel d'oxydoréduction ; E_h, compris entre — 0,15 et — 0,3 V pour une température de 25°C. Bleicher ([3]) avait remarqué la présence de blende dans ces nodules phosphatés ce qui confirme ainsi le caractère négatif du potentiel d'oxydoréduction.

Hypothèse génétique proposée. — Cette hypothèse comporterait deux stades successifs :

1° *Précipitation du carbonate de calcium.* — Le pH doit augmenter afin de dépasser la limite de précipitation du calcaire : pH 7,8. Ceci se produit au moment de la mort des animaux dont les squelettes internes ou externes sont les témoins. Le pH, en effet, peut augmenter et dépasser 8 en particulier par la libération des amines ([4]).

2° *Précipitation du phosphate de calcium.* — La disparition du CO_2 du fait de la précipitation du carbonate de calcium entraîne une diminution de pH. Le phosphate de calcium précipite alors dans une zone de pH comprise entre 7 et 7,8. Le E_h bien qu'augmentant légèrement, —0,2 V, n'influe en rien sur la précipitation ([5]).

Dans l'association et la succession des phases précédentes, l'uranium se comporterait de la façon suivante :

L'uranium serait maintenu initialement en solution sous forme de complexe carbonaté (où il se trouve à la valence 6). La disparition du CO_2 du fait de la

précipitation du carbonate de calcium libère l'uranium du complexe, le potentiel d'oxydoréduction négatif l'amène à sa forme réduite U^{4+} d'où une modification du rayon ionique qui passe de 0,80 Å (valence 6) à 0,97 Å (valence 4) et devient donc voisin de celui de Ca^{2+} : 0,99 Å.

L'uranium peut alors précipiter avec le phosphate de calcium pour donner un composé isomorphique.

Conclusion. — Dans le cas étudié, il semble donc que l'on puisse conclure à une origine syngénétique de l'uranium dans les phosphates. Cette origine implique un potentiel d'oxydoréduction inférieur à zéro (absence d'oxygène) un pH relativement bas (bassins restreints par exemple) en accord avec le caractère oxyphile de l'uranium et l'allure régionale des gisements de phosphates.

Ces conditions paraissent infirmer celles supposées par G. Charles (6) dans son étude sur l'origine des phosphates de chaux sédimentaires (particulièrement présence d'oxygène) ou celles proposées par H. Bidault (6) : origine fumerollienne acide des nodules phosphatés dinantiens des Pyrénées qui montrent une teneur moyenne en uranium de 25 p. p. m.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) *Congrès géologique international*, Alger, 1953, fasc. **11**, p. 21.

(2) *Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie*, **23**, p. 29-64.

(3) Note manuscrite inédite n° 427. Bibliothèque École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.

(4) G. Lucas, *Compte rendus*, **229**, 1949, p. 1026.

(5) W. C. Krumbein et R. M. Garrels, *J. Geology*, **60**, 1952, n° **1**, p. 1-33.

(6) *Congrès géologique international, Alger*, 1953, fasc. **11**, p. 163-184 et 185-190.

PALÉONTOLOGIE. — *Le genre* Serridanancus. Note de MM. **Frédéric-Marie Bergounioux** et **Fernand Crouzel**, présentée par M. Jean Piveteau.

Le gisement helvétien de Simorre a fourni un Mastodontidé qui présente des caractères mixtes serridentinés et anancoïdes : *Serridanancus simorrensis* qui est apparenté à *S.* (ancien Protanancus) *estremadurensis* de l'Helvétien de Lisbonne.

Le laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Toulouse possède une seconde et une troisième molaire d'un Mastodontidé, en provenance de Simorre et ayant appartenu à la collection Lartet. Ces pièces ont été associées sur le même montage avec la mention : fragment de maxillaire supérieur.

Description. — M^2 supérieure droite, dimensions en millimètres ($130 \times 75 \times ?$) $1 = 58$, dent très usée, surtout vers l'avant, quatre collines rectilignes perpendiculaires à l'axe de la dent, talon formé de deux tubercules ornés de crénelures. M^3 supérieure droite ($158 \times 84 \times 50$) $1 = 53$, cinq collines et un talon.

— Première colline : sept conelets alignés (5 sur l'ectocône et 2 sur l'entocône), arêtes crénelées sur l'entocône, sulcus médian.

— Deuxième colline : cinq conelets à peu près alignés (3 sur l'ectocône et 2 sur l'entocône), arête crénelée en avant de l'entocône, sulcus médian.

— Troisième colline : quatre conelets (3 sur l'ectocône et 1 sur l'entocône), arête crénelée semblant prolonger l'entocône vers l'avant, sulcus médian.

— Quatrième colline : six conelets (4 sur l'ectocône allongé vers l'avant à 45° de l'axe de la dent et 2 sur l'entocône), conule en avant de l'entocône, pas de sulcus, colline en forme de pointe de flèche.

— Cinquième colline : cinq conelets (4 sur l'ectocône allongé vers l'avant en direction du quatrième entoconelet et 1 sur l'entocône), pas de sulcus. Le dernier entocône est accompagné, de part et d'autre, par des crénelures, celles de gauche formant le talon à proprement parler.

Les éléments coniques sont généralement surmontés de fines pointes analogues à celles que l'on remarque chez les Serridentinés.

Rapports paléontologiques. — Les dents qui viennent d'être décrites présentent des caractères mixtes très nets :

— une dentition *tétralophodonte* avec quatre collines sur M^2;

— une apparence *serridentinée* sur les trois premières collines de M^3 (sulcus médian, collines rectilignes perpendiculaires à l'axe de la dent), arêtes crénelées en avant et en arrière des entocônes);

— une structure *anancoïde* débutante sur la troisième colline et nette sur la quatrième et la cinquième (trois pseudo-collines constituées par des éléments hétérogènes et disposées à 45° de l'axe principal de la dent.

On ne peut les mettre en parallèle avec *Protanancus macinnesi Arambourg* du Miocène inférieur de Kibolo Island ([1]). Cette espèce, de type trilophodonte, présente la disposition anancoïde sur les quatre collines (moins nette cependant sur la première) et montre quelques conules centraux. *Anancus osiris Arambourg* du Pliocène ancien de l'Égypte ([1]) est bâti sur le modèle tétralophodonte avec quelques conules centraux et cinq collines en chevrons très caractéristiques. De même toutes les collines sont anancoïdes sur *A. arvernensis Falconer* du Pliocène européen et africain et sur *A. perimensis Falconer et Cautley* ([2]) du Mio-pliocène des Indes. Toutefois le désordre des éléments coniques est parfois plus prononcé vers l'avant que vers l'arrière des molaires. *Synconolophus*, en particulier *S. serridentinoides Viret et Yalcindar* du Pontien de Turquie ([3]), présente une disposition chœrodonte très différente, réalisée dès la première colline.

La disposition anancoïde existe parfois sur l'une ou l'autre colline chez les Serridentinés, mais elle est rare et peu prononcée. Ainsi *Geisotodon ibericus Bergounioux et Crouzel* du Pontien de Burgos ([4]) possède six collines avec un léger décrochement des éléments internes et externes sur la quatrième.

Une comparaison plus intéressante peut être amorcée avec une autre

espèce à caractères mixtes des sables de Lisbonne : *Protanancus estremadurensis Bergounioux, Zbyszewski et Crouzel* ([5]), ([6]). Cette forme est trilophodonte. Ses arrières molaires supérieures montrent vers l'avant deux collines droites à caractères généralement serridentinés. Les troisième et quatrième collines présentent une alternance en chevrons des éléments externes et internes. Le dernier entoconelet, souvent relié au talon, est parfois isolé du reste de la dent. Plusieurs formes de passage, recueillies dans les sables de Lisbonne ([6]) permettent d'envisager une parenté entre *P. estremadurensis* et *Serridentinus lusitanicus B. Z. C.* dérivé lui-même de *Trilophodon angustidens Cuvier*.

Cette dernière manière de voir a été confirmée par les observations faites sur les Mastodontes appartenant à des gisements miocènes antérieurs à ceux de Lisbonne. Au cours de révisions effectuées dans les collections paléontologiques de Bâle, Lyon, Paris et Toulouse, nous avons rencontré (Lyon) une molaire de Serridentiné à tendance anancoïde, en provenance de La Romieu [Burdigalien moyen, niveau 4 Crouzel ([7])]. C'est, à notre connaissance, le plus ancien représentant des Anancoïdes. D'autre part, à Toulouse, un *Trilophodon angustidens* à tendance serridentinée provient des calcaires de Condom (niveaux 2 à 4 Crouzel).

Ainsi, dès la base du Burdigalien moyen, l'espèce polymorphe *Trilophodon angustidens* tend à se diversifier dans le bassin d'Aquitaine qui, jusqu'à plus ample informé, peut être considéré comme le lieu d'origine des nouvelles tendances qui s'affirmeront rapidement, puisque La Romieu a fourni aussi quatre serridentinés typiques.

On peut donc penser qu'à cette époque une première migration s'est effectuée du bassin d'Aquitaine vers le bassin du Tage où l'on en retrouve la trace au Burdigalien supérieur ([6]). Nous avons montré ailleurs ([6]) que l'éclatement du groupe s'est opéré à l'Helvétien moyen du Portugal. *Protanancus estremadurensis* dérive, sans aucun doute, de *Serridentinus lusitanicus* et il représente un stade ancestral de la forme anancoïde de Simorre qui offre les mêmes caractères mixtes. Une seconde migration s'est donc effectuée, du Sud vers le Nord, cette fois, durant l'Helvétien moyen.

De ce fait, la classification doit être révisée. Nous avons donné aux formes anancoïdes portugaises le nom générique de *Protanancus* ([5]) qui nous semble désormais impropre. Les caractères mixtes observés sur les individus étudiés, tant au Portugal que dans le bassin d'Aquitaine, leur confèrent une allure originale, très différente de celle du *Protanancus* africain. Il s'agit d'une lignée rapidement avortée, strictement localisée et qui est restée indépendante de celle qui, partant de *Trilophodon angustidens* d'Afrique, abouti aux *Anancus* typiques, par l'intermédiaire de *Protanancus macinnesi*.

Nous adoptons pour ce phylum le nom de *Serridanancus* qui se résoud en deux espèces : *S. estremadurensis* (et ses variétés) et *S. simorrensis.*

(1) *Bull. Soc. Géol.*, (5), 15, 1945, p. 479-495.
(2) H. F. Osborn, *Amer. Mus. Nat. Hist.*, p. 632-647, New-York, 1936.
(3) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 870.
(4) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1488.
(5) *Comptes rendus* 232, 1951, p. 428.
(6) *Mém. Serv. Géol. du Portugal*, nouv. série, Mém. n° 1, Lisbonne, 1953.
(7) *Thèse* (à l'impression).

PALÉONTOLOGIE. — *L'encéphale de* Protypotherium, *Mammifère miocène d'Amérique du Sud.* Note de M[lle] Colette Dechaseaux, présentée par M. Jean Piveteau.

Au cours de l'ère tertiaire, l'Amérique du Sud fut isolée du reste des continents et peuplée par des Mammifères très curieux, les Notongulés, qui s'adaptèrent à des régimes et à des modes de vie variés, jouant, dans le monde des vivants de ce continent, le rôle des Mammifères Ongulés de l'Ancien Monde.

Certains Notongulés ressemblaient par convergence à des Rongeurs, dont ils possédaient quelques caractères : ce sont les Typothériens. Les plus anciens, comme *Protypotherium*, avaient la taille d'un lièvre ou d'un daman.

Des études de G. Simpson et de B. Patterson ont fait connaître les moulages endocraniens de quatre de ces Typothériens, appartenant à deux familles différentes; trois sont des Mésothériidés : *Trachytherus*, de l'Oligocène inférieur; *Typotheriopsis*, du Pliocène inférieur et *Mesotherium* (1), du Pléistocène; un appartient à la famille des Intérathériidés, c'est *Protypotherium*, du Miocène. Cette dernière pièce est un moulage incomplet (les bulbes olfactifs, la face ventrale, la région occipitale manquent) d'un encéphale de *Protypotherium* sp., qui présente de grandes ressemblances avec celui des Mésothériidés.

Les différences qui séparent ces quatre moulages endocraniens étant d'ordre évolutif (le cerveau de *Typotheriopsis* paraît plus évolué que celui de *Trachytherus*, mais moins que celui de *Mesotherium*) on a pu écrire (B. Patterson en particulier) que les encéphales de Typothériens, présentant tous une grande similitude, étaient construits sur le même type. Ce type que l'on peut qualifier de « typothérien » se caractérise en gros par le contour triangulaire des hémisphères cérébraux (la base du triangle ainsi dessiné étant sensiblement égale à sa hauteur), la fissuration du néopallium avec un sillon latéral, un sillon sylvien et parfois un sillon supra-

sylvien, des lobes piriformes saillant sur la face ventrale, une certaine disposition des nerfs craniens, une circulation céphalique comprenant un large sinus postéro-latéral et, le long de la scissure rhinale — l'une des scissures principales de l'encéphale, celle qui délimite la région olfactive (rhinencéphale) de la région motrice et psychique (néopallium) — un autre sinus.



Moulage endocranien naturel de *Protypotherium australe*, en place dans la cavité cérébrale. Vue dorsale Grandeur naturelle (collection de Paléontologie de l'École Nationale Supérieure des Mines).

Un moulage endocranien de *Protypotherium australe* de la formation de Santa Cruz d'âge miocène, conservé dans les collections de Paléontologie de l'École Nationale Supérieure des Mines, permet de voir que le cerveau de ce représentant des Intérathériidés n'est pas aussi voisin de celui des Mésothériidés que le laissaient supposer le dessin et la description, donnés par G. G. Simpson, de l'encéphale de *Protypotherium* sp. Le moulage endocranien est en place dans la cavité cérébrale (voir *fig.*). Les parois de celle-ci ont été ôtées afin de dégager la plus grande partie de l'encéphale. Ce moulage présente, sur celui qui était connu jusqu'à présent, l'avantage d'appartenir à une espèce bien déterminée, et de posséder, intacts, les bulbes olfactifs et les hémisphères cérébraux.

Plusieurs de ses caractères doivent être soulignés :

1. Les bulbes olfactifs, réunis à la base, divergent rapidement; ils sont ainsi séparés par une large échancrure; leur forme est allongée, légèrement renflée : ils rappellent, par là, ceux de *Notostylops*, mais en diffèrent par le fait qu'ils divergent.

2. Les lobes piriformes, très élevés, s'étendent plus en arrière que chez les Mésothériidés; la scissure rhinale, visible dans sa portion antérieure, occupe une position plus élevée que chez *Typotheriopsis* et *Mesotherium*, ce qui indique un rhinencéphale plus développé, par rapport au néopallium, que celui des Mésothériidés.

3. Les hémisphères cérébraux possèdent un contour triangulaire, mais leur largeur maximum est inférieure à leur longueur; ils s'élargissent peu jusqu'à mi-longueur, alors que chez les Mésothériidés, ils s'étalent bien plus vite. La fissuration du néopallium rappelle celle des Mésothériidés, mais les sillons sagittal et latéral sont remarquables par leur allure rectiligne.

4. A mi-hauteur du lobe piriforme, il existe un sinus veineux latéral; mais au lieu de suivre la rhinale vers l'avant, il s'incurve rapidement vers la face inférieure de l'encéphale.

Par les caractères 1, 3 et 4, l'encéphale de *Protypotherium australe* diffère de ceux des autres Typothériens; il n'en diffère toutefois pas assez pour constituer un nouveau type de cerveau de Notongulé. Du point de vue évolutif (caractère 2), il paraît moins évolué que ceux de *Typotheriopsis* et de *Mesotherium* — ce qui est normal puisqu'il est plus ancien — mais aussi bien moins évolué que celui du Notongulé *Hegetotherium*, son contemporain dans la formation de Santa Cruz.

(1) Les quelques observations de G. G. Simpson ont été faites d'après la seule pièce actuellement connue, conservée au Laboratoire d'Anatomie comparée du Muséum national d'Histoire naturelle, qui est un moulage artificiel figuré par Gervais en 1872 et par T. Edinger en 1929.

BOTANIQUE. — *Différentes formes de croissance et développement du protonéma de* Funaria hygrometrica *en culture* in vitro. Note de Mme **Lucie Kofler**, transmise par M. René de Litardière.

Suivant les conditions physiques ou la nature chimique des milieux employés, le protonéma affecte des formes caractéristiques différentes. Aucune succession définie de formes ne paraît obligatoire au cours du développement du protonéma.

De longue date, on a distingué deux formes (chloronéma et rhizoïde) dans le protonéma filamenteux des Mousses, et l'on a admis que ces formes présentaient entre elles toute une série d'intermédiaires. Plus récemment, Sironval (1) a établi une coupure morphologique et chronologique bien plus caractérisée dans le protonéma issu de la spore : à un stade *chloronéma* (membranes brunissant, cloisons transversales droites, chloroplastes lenticulaires) succède, après un temps d'arrêt et une dégénérescence partielle,

un stade *caulonéma* (membranes brunissant, cloisons transversales obliques, chloroplastes aciculaires, ramifications plus régulières) sur lequel prennent naissance les tiges feuillées. Le protonéma émis par la base de la plante feuillée ou par toute autre de ses parties en voie de régénération, est également du caulonéma. Le chloronéma est incapable de produire des bourgeons.

Cette conception a déjà été critiquée par van Andel ([2]) qui nie l'obligation d'une dégénérescence chloronématique dans la succession de ces stades.

Dans les diverses cultures de *Funaria* que nous avons entreprises, nous avons souvent reconnu les deux étapes décrites par Sironval, mais avec un passage progressif de l'une à l'autre et, en accord avec van Andel, sans temps d'arrêt et sans dégénérescence. L'objet de la présente Note est d'indiquer que les formes différentes affectées par le protonéma sont largement sous la dépendance des conditions de culture et de la composition du milieu nutritif.

Nos cultures aseptiques monospores sont faites en boîtes de Pétri, à 25°, sous éclairement artificiel continu et constant de 2100 lx. Dans les meilleurs cas, les premiers bourgeons visibles à la loupe se montrent 14 jours après l'ensemencement (11 jours quand il s'agit d'ensemencement massif).

Pour un milieu de même composition minérale (NO_3NH_4, 0,50; $(NO_3)_2Ca, 4H_2O$, 0,25; SO_4K_2, 0,25; $SO_4Mg, 7H_2O$, 0,25; PO_4H_2K, 0,20; $PO_4HNa_2, 12H_2O$, 0,05; $(SO_4)_3Fe_2$, 0,001; eau distillée, 1000), l'aspect général du protonéma varie suivant les conditions physiques :

1° Les cultures en milieu liquide sont vert pâle et les ramifications du protonéma, longues et peu nombreuses, se distinguent mal des filaments principaux. Fait bien connu, les bourgeons sont rares.

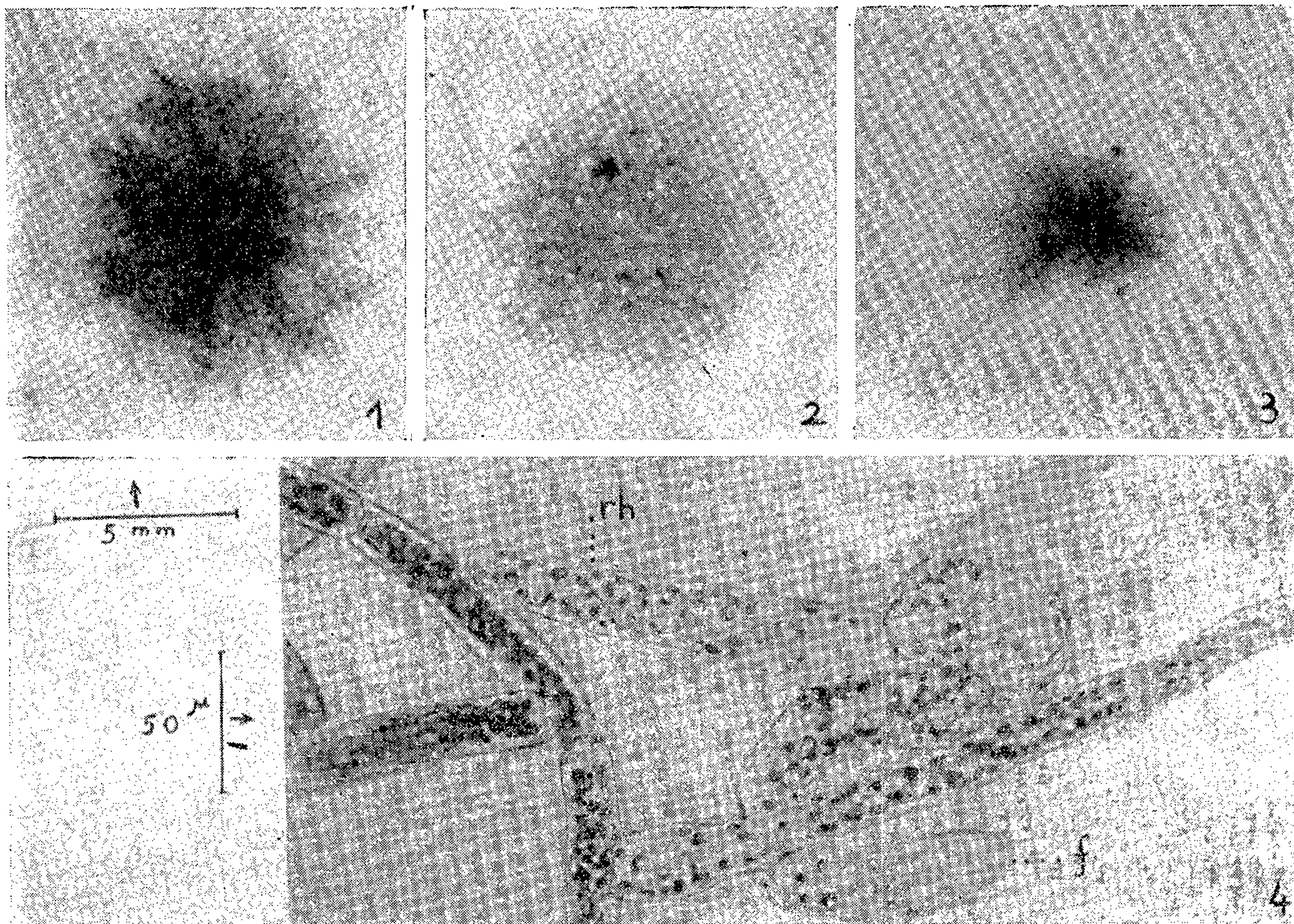
2° Les cultures sur milieu faiblement gélosé (5 g de gélose par litre), qui sont d'ailleurs toujours recouvertes d'un film liquide, ont des caractères qui les rapprochent des cultures immergées : couleur pâle, ramification assez pauvre, production de bourgeons diminuée dans l'ensemble. Le protonéma forme un cercle à contour bien limité et la plupart des filaments sont prostrés (*fig.* 2).

3° Pour des concentrations en gélose plus fortes (10 à 30 g/l), le protonéma présente des filaments dressés, richement ramifiés, et l'ensemble apparaît vert foncé et touffu (*fig.* 1). L'extension en surface diminue au fur et à mesure que la concentration en gélose augmente. La formation des bourgeons paraît optimum pour une concentration de 15 g/l.

En aucun cas il n'y a de caulonéma bien caractérisé. Pour les grands filaments rampants, la forme des chloroplastes, l'obliquité des cloisons transversales varient d'une cellule à l'autre et la membrane ne brunit pas.

La figure 4 représente un bourgeon né en position habituelle, sur une ramification d'un filament à allure de chloronéma.

D'autres cultures ont été faites sur milieu gélosé à l'extrait de terre et de terreau végétal — mélange sur lequel les *Funaria* poussent spontanément avec vigueur — (10 g du mélange stérilisé macéré 24 h dans 1 l



Cultures de 18 jours. Fig. 1 : Sur milieu minéral synthétique gélosé à 15 g/l. Fig. 2 : Sur même milieu gélosé à 5 g/l. Fig. 3 : Sur extrait de terre et terreau. Des bourgeons sont visibles dans les figures 2 et 3. Fig. 4 : Très jeune bourgeon d'une culture sur le premier milieu; rh, premier rhizoïde; f, filament jumelé avec le bourgeon (cas fréquent).

d'eau et filtré). L'aspect du protonéma devient, au bout de 12-14 jours, très différent de ceux obtenus sur le milieu précédent : il est peu touffu et les filaments traçants rayonnants ont l'aspect du caulonéma typique décrit par Sironval, avec une coloration brun-rouge des membranes qui les distingue des ramifications très vertes à membranes incolores qu'ils portent. La production des bourgeons semble légèrement favorisée par ce milieu-ci.

De ces observations, nous devons conclure que la forme *caulonéma*, si elle est bien nette dans certains cas, n'exprime cependant pas un stade obligatoire de développement que doit atteindre le protonéma pour initier des bourgeons.

Aucune discontinuité quantitative ou qualitative ne nous a permis de distinguer deux stades dans l'évolution du protonéma.

(1) *Bull. Soc. Roy. Bot. Belgique*, 79, 1947, p. 48-72.
(2) *Trans. Brit. Bryol. Soc.*, 2, 1952, p. 74-81.

ALGOLOGIE. — *Sur la structure des pyrénoïdes chez les principaux types de Cladophorales marines.* Note de M. **Sigurdur Jónsson**, présentée par M. Roger Heim.

Les pyrénoïdes, chez les principaux types de Cladophorales marines se rattachent généralement au type bilenticulaire. Chez l'*Acrosiphonia spinescens*, les pyrénoïdes rappellent le type polypyramidal. sans y correspondre parfaitement; de même, ils possèdent une membrane pyrénoïdienne bien différenciée.

La présence de pyrénoïdes chez les Cladophorales est un fait constant. Nous les avons étudiés chez les formes principales en utilisant différentes techniques que nous préciserons dans l'exposé.

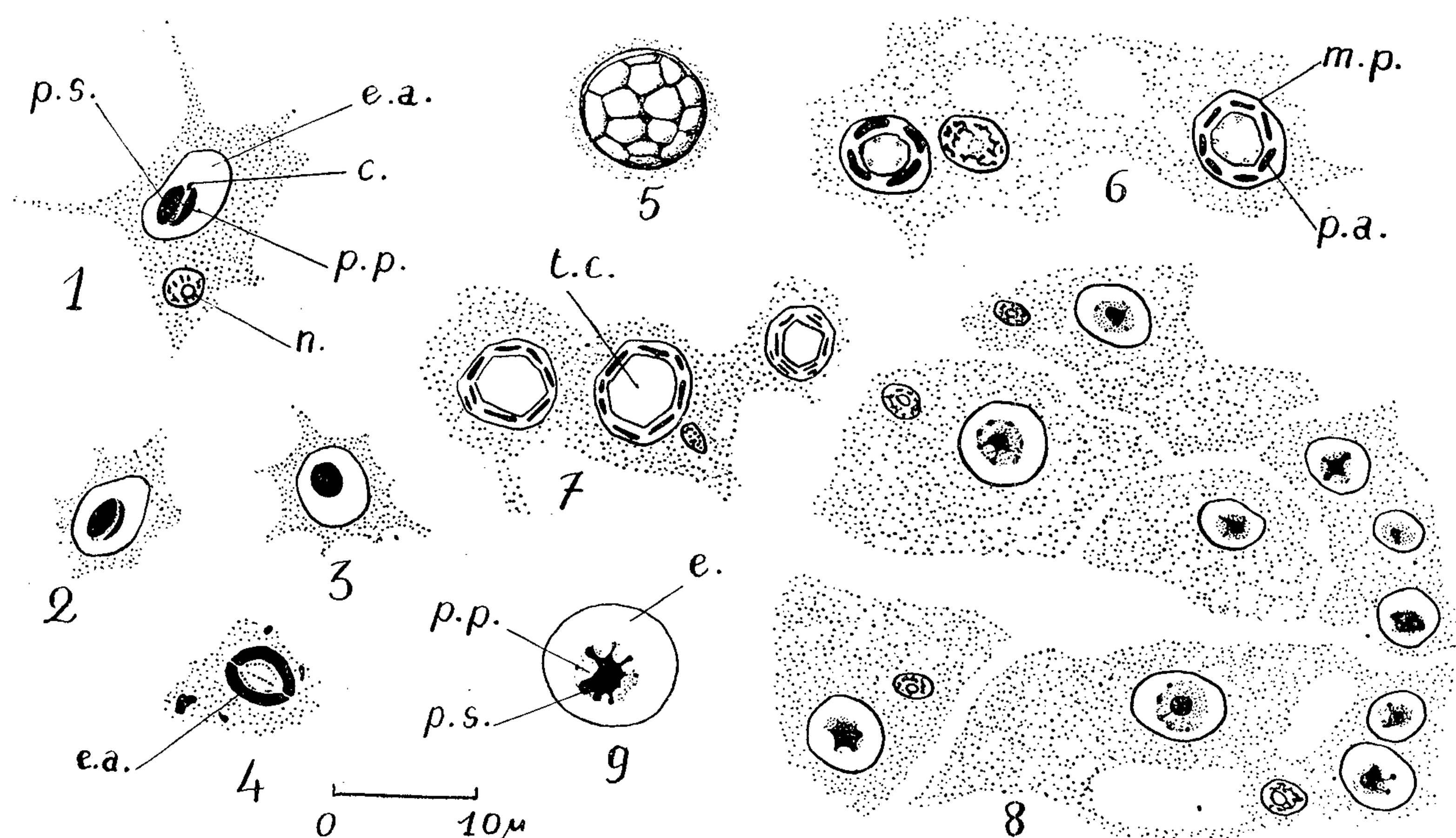
Ainsi, nous avons pu mettre en évidence, aussi bien sur des germinations que sur des individus adultes, le fait que les Cladophorales possèdent généralement des pyrénoïdes du type bilenticulaire tel qu'il a été décrit par M. Chadefaud (1).

Cladophora albida var. *refracta* présente par exemple ce type (*fig.* 1, 2, 3, 4). Les pyrénoïdes montrent des orientations variables dans le filament d'Algue. Sur le chloroplaste vu en plan, le plus fréquemment on aperçoit bien, après traitement à l'hématoxyline de Regaud, les deux calottes des pyrénosomes, séparées par la ligne plus claire du pyrénophore (*fig.* 1 et 2); mais parfois on voit seulement une calotte qui masque le reste du territoire central du pyrénoïde (*fig.* 3). Un pyrénosome semble donc une masse lenticulaire à peu près plan convexe. Dans quelques cas une orientation favorable du pyrénoïde a montré sur un bord du pyrénophore une tache ponctiforme d'hématoxyline correspondant peut-être au centriole (*fig.* 1, c). Une enveloppe amylacée (*fig.* 4, ea), bilenticulaire, bien visible par le réactif iodo-ioduré complète le pyrénoïde. Entre les deux calottes moulées sur les pyrénosomes persiste toujours une lumière au niveau du bord du pyrénophore, et parfois dans les préparations une distance appréciable sépare ces deux calottes l'une de l'autre, l'une étant décollée de la masse centrale du pyrénoïde, toujours cohérente.

Nous avons rencontré des pyrénoïdes de ce genre chez les espèces suivantes : *Rhizoclonium riparium* (Roth) Harvey, *Chætomorpha ærea* (Dillwyn) Kützing, *Chætomorpha implexa* Harvey, *Cladophora pellucida* (Hudson) Kützing et *Cladophora utriculosa* Kützing, c'est-à-dire dans la majorité des types de Cladophorales que nous avons étudiés.

Par contre, les pyrénoïdes chez l'*Acrosiphonia spinescens* (Kützing) Kjellman, présentent un aspect différent (*fig.* 5, 6, 7, 8, 9). A première vue on pourrait se croire en présence d'un pyrénoïde du type polypyramidal. L'analyse des faits, tels que nous les avons vus, est la suivante :

L'observation sur le vivant d'un article d'Algue, à l'aide de l'objectif à immersion à eau, montre les pyrénoïdes sous forme globuleuse atteignant jusqu'à 8 μ de diamètre (*fig.* 5). La surface est découpée en polygones qui apparaissent disjoints les uns des autres. De plus, on peut apercevoir vers le contour, plus visible entre les plaques, une membrane hyaline enrobant tout le pyrénoïde.



Cladophora albida var. *refracta* : Fig. 1, 2, 3, 4.

Fig. 1, 2 et 3 : Pyrénoïde coloré à l'hématoxyline (ea, enveloppe amylacée; c, centriole; ps, pyrénosome; pp, pyrénophore); n, noyau. Fig. 4 : pyrénoïde traité par réactif iodo-ioduré (ea, enveloppe amylacée).

Acrosiphonia spinescens : Fig. 5, 6, 7, 8, 9.

Fig. 5 : Aspect général du pyrénoïde. Fig. 6 et 7 : Pyrénoïde traité par réactif iodo-ioduré, coupe optique (mp, membrane pyrénoïdienne; pa, plaque amylacée; tc, territoire central). Fig. 8 : Fragment de plaste avec pyrénoïdes (colorés à l'hématoxyline). Fig. 9 : Pyrénoïde isolé (e, enveloppe; pp, pyrénophore; ps, pyrénosome).

Après traitement par solution iodo-iodurée d'un échantillon conservé à l'eau de mer formolée à 5 %, on voit (*fig.* 6 et 7), en coupe optique, apparaître autour d'une masse centrale claire presque homogène, la couronne du pyrénoïde. Celle-ci se montre de nature double. Premièrement on voit des taches, bleu-violacées, indiquant la présence de plaques amylacées (pa). Celles-ci, sans se toucher, encerclent le territoire central du pyrénoïde dont le contour paraît polygonal. Parfois ces bâtonnets se juxtaposent ou se chevauchent en rangée double ou multiple (*fig.* 7). Enfin les plaques

amylacées ne semblent pas être en contact direct avec le territoire central du pyrénoïde. En second lieu on voit la membrane hyaline (mp) déjà mentionnée; elle se dessine sous l'aspect d'une gaine très nette, mais incolore, dans laquelle sont isolées les plaques amylacées (pa).

Par ce procédé se trouve confirmée l'observation vitale qui nous a permis de constater deux faits intéressants : il y a chez une Algue classée parmi les Cladophorales de nombreuses plaques amylacées dans le pyrénoïde; d'autre part il existe une membrane pyrénoïdienne, fait que confirment les preuves expérimentales apportées par A. M. Boubier [2] sur une Chætophorale et deux Zygnémales.

Tandis que l'enveloppe reste incolore, après coloration à l'hématoxyline, le territoire central se distingue très nettement (*fig.* 8 et 9). On y aperçoit deux éléments différents (*fig.* 9) : Au centre géométrique du pyrénoïde, se dessine une masse compacte fortement sidérophile (ps). Suivant l'orientation du pyrénoïde sont visibles, à la périphérie du territoire, des petits grains bien colorés. Parfois ces grains sont réunis au centre par des tractus plus ou moins épais. Par sa propriété tinctoriale, l'ensemble ainsi coloré peut être homologué au *pyrénosome*, et interprété comme le constituant protidique du pyrénoïde. Le reste du territoire central, beaucoup moins sidérophile, légèrement coloré, forme des calottes d'une importance volumétrique notable (pp). Ce deuxième élément de la partie centrale du pyrénoïde doit correspondre au pyrénophore, de coloration comparable.

Les pyrénoïdes d'*Acrosiphonia* comparés aux pyrénoïdes du type polypyramidal classique révèlent, outre la présence d'une membrane pyrénoïdienne bien individualisée, une différence appréciable en ce qui concerne le rapport volumétrique et la répartition entre le pyrénosome et le pyrénophore. En effet, le pyrénosome occupe principalement le territoire le plus central du pyrénoïde chez l'*Acrosiphonia* et ne prend contact avec l'enveloppe que par les grains périphériques, que nous supposons être les terminaisons des diverticules pyrénosomiques. Par contre, le pyrénophore est plus important que le pyrénosome et touche par une grande surface l'enveloppe adjacente.

Il est aussi à remarquer que le nombre des plaques amylacées et des grains périphériques pyrénosomiques est variable suivant le pyrénoïde envisagé, moins grand chez les petits pyrénoïdes. S'il est possible d'envisager que les zones superficielles du territoire central qui sont teintes légèrement par le Lugol et fortement par l'hématoxyline sont les mêmes, le rapprochement avec le *Cladophora alb.* permettrait de suggérer une relation entre plaque amylacée dans l'enveloppe et pyrénosome, ou diverticules du pyrénosome (*Acrosiphonia*) à son voisinage, précisant les conditions de l'activité élaboratrice du pyrénoïde.

A titre d'essai par la coloration au Feulgen nous avons dans quelques

cas rares pu déceler un petit grain rouge au centre du pyrénoïde. Ce pourrait être le *centriole* que l'on suppose exister dans tous les pyrénoïdes, mais la variabilité des résultats obtenus ne permet pas de conclure. Aussi avons-nous tenté la coloration de Mann-Orange, appliquée avec succès par Hollande sur l'amphosome des Chrysomonadines colorant un granule central en rouge vif. Mais cette méthode est sans résultat jusqu'à présent.

(1) *Ann. Sc. Nat., Bot. et Biol. Vég.*, 11, 1941, p. 1-44.
(2) *Bull. Herb. Boiss.*, 7, 1899, p. 451-458.

PHYTOCHIMIE. — *Sur la constitution du swartziol : identité avec le kempférol.*

Note (*) de M. **René-Raymond Paris** et Mme **Lucienne Bézanger-Beauquesne**, présentée par M. René Souèges.

Des recherches complémentaires effectuées sur le swartziol, pigment jaune retiré des fruits du *Swartzia madagascariensis* ont montré que cette tétraoxyflavone devait être identifiée au kempférol (1) ou 5.7.4'-trihydroxyflavonol.

L'un de nous (2) a isolé, en 1947, des fruits de Samagoura (*Swartzia madagascariensis* L.), en dehors d'un saponoside, un pigment flavonique qui, après hydrolyse acide, fournit une tétrahydroxyflavone, en $C_{15}H_{11}O_6$, dénommée swartziol.

Grâce à de nouvelles matières premières et à l'utilisation de nouvelles méthodes, nous avons eu l'occasion d'approfondir l'étude de ce swartziol. L'analyse d'une teinture, au 1/5e, dans de l'alcool à 60°, de fruits de Samagoura, par chromatographie sur papier (méthode ascendante et butanol acétique comme entraîneur) a permis de mettre en évidence, après révélation par la potasse alcoolique, un pigment jaune, à fluorescence brune, de R_f 0,36; après hydrolyse acide, cette même teinture fournit une nouvelle tache, de R_f 0,89, identique à celle obtenue avec le swartziol. On a alors tenté l'extraction de ces dérivés flavoniques et les fruits broyés grossièrement ont été traités, dans un appareil de Soxhlet, successivement par l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acétone et l'alcool; les extraits éthérés, éthéro-acétiques, acétoniques fournissent une faible coloration rose avec le magnésium et l'acide chlorhydrique, mais, seul, l'extrait alcoolique donne fortement la réaction de la cyanidine. Celui-ci, évaporé à sec, est repris par l'eau bouillante. Par refroidissement, il se forme un précipité gélatineux, présentant les réactions colorées des flavones; ce dernier est purifié par dissolution dans l'alcool à 60°, purification laborieuse par suite de la présence d'un saponoside. Finalement, après épuisement à l'éther et cristallisation dans de l'acétate d'éthyle

additionné de 5 % d'éthanol, on obtient une substance jaune pâle de pF 255-256° (bloc Maquenne). Cet hétéroside, en solution à 1 %, est soumis à l'hydrolyse acide (SO_4H_2 à 3 %), au bain-marie pendant 4 h; il se sépare un précipité jaune qui est extrait à l'éther. Le résidu éthéré est repris par de l'alcool à 80° bouillant; par refroidissement apparaissent des cristaux jaunes de pF 285°, présentant les réactions des flavonols : coloration rouge avec le magnésium en milieu chlorhydrique, fluorescence verte avec le réactif de Wilson (mélange citro-borique dans l'acétone anhydre). Le swartziol ainsi obtenu a été comparé au kempférol, extrait par l'un de nous des folioles de *Cassia angustifolia*, de pF 273-275°. Les deux substances ont été recristallisées dans de l'éther, puis dans de l'alcool à 80° puis desséchées dans le vide pendant 3 h à 105° (la perte d'eau est d'environ 6 %). On a obtenu les points de fusion suivants (bloc Maquenne) : swartziol, 278; kempférol, 276; mélange à parties égales, 276. Les spectres ultraviolets, effectués en solution alcoolique à 1/50 000° dans de l'alcool à 96°, avec l'appareil Unicam S. P. 500 sont pratiquement identiques (deux maximums à 2 650 et 3 650 Å, un minimum à 2 850 Å). Il en est de même des R_f en chromatographie ascendante : 0,87 avec le butanol acétique à 18°, 0,96 avec l'acétate d'éthyle saturé d'eau. Enfin, ont été comparés les dérivés acétylés : ceux-ci ont été préparés à l'état cristallisé à froid par action pendant plusieurs jours de l'anhydride acétique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, la solution est versée goutte à goutte dans de l'eau glacée, le précipité, recueilli par centrifugation est recristallisé dans de l'alcool à 80° : acétylkempférol, pF 187°; acétyl-swartziol, 189°; mélange des deux substances, pF 189°. Nous avons également repris la question de la fusion alcaline qui, en 1947, avait fourni des résultats un peu aberrants (notamment difficulté de caractériser le phloroglucinol). Mais, avec le kempférol, les résultats sont analogues. Comme l'un de nous a déjà pu le constater avec l'aphloiol et le quercétol, le rendement en produits de dégradation est très faible; des faits de même ordre ont été récemment signalés par Mlle Meunier et Mentzer (3).

En résumé, par son point de fusion et celui du dérivé acétylé, par son Rf dans divers solvants, par le spectre ultraviolet, le swartziol doit être identifié au kempférol ou 5.7.4'-trihydroxyflavonol déjà signalé chez de nombreuses Légumineuses.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) Ordinairement orthographié, à tort en français, *kaempférol*.

(2) *Ann. pharm. française*, 5, 1947, p. 470.

(3) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 369.

AGRONOMIE. — *Variation des forces de rétention ou d'absorption de $PO_4^{\equiv}$ par la Pomme de terre pendant son développement. Conséquences agronomiques.* Note (*) de M. **Yves Coïc** et Mlle **Geneviève Vandewalle**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons planté, le 18 mai, en vases, dans une terre déficiente en acide phosphorique assimilable, recevant ou non de l'acide phosphorique assimilable, des lots de six tubercules de pomme de terre pesant au total $375 \pm 2,5$ g. Les autres ions nutritifs (NO_3^-, K^+, $SO_4^=$, Mg^{++}, Cl^-) étaient fournis en quantité égale sauf Ca^{++}, la différence en ce cation n'ayant pas d'influence au point de vue nutrition, Ca^{++} étant en grand excès dans la terre utilisée.

La variation, en fonction du temps, de P_2O_5 total contenu dans 6 plantes montre qu'il y a eu excrétion d'ion phosphorique dans le cas de la terre carencée et absorption dans le cas où cette terre a été enrichie en $PO_4^{\equiv}$ assimilable.

	mg P_2O_5 dans six tubercules.			
	A la plantation (18 mai).	(1er juin).	(8 juin).	(20 juin).
Sans $PO_4^{\equiv}$.................	375	356	314	318
Avec $PO_4^{\equiv}$.................	375	452	546	732

La difficulté de récupérer toutes les racines ne peut expliquer la diminution de P_2O_5 contenu dans la plante poussant sur terre carencée et principalement celle entre le 1er et le 8 juin.

Mais le point important en l'occurence est la variation des forces de rétention de $PO_4^{\equiv}$ (cas de la terre déficiente en $PO_4^{\equiv}$) ou d'absorption de $PO_4^{\equiv}$ (cas de la terre enrichie en $PO_4^{\equiv}$) au cours du développement de la pomme de terre.

En effet on constate que, pendant la période du 8 au 20 juin, il n'y a plus eu excrétion de $PO_4^{\equiv}$ dans la terre carencée et qu'il y a une plus forte absorption de $PO_4^{\equiv}$ dans la terre enrichie (15,5 mg P_2O_5 par jour au lieu de 13,4 mg pour la période précédente). On pourrait penser que l'arrêt de l'excrétion dans la terre carencée est dû à un arrêt de croissance des racines conduisant à un état d'équilibre entre colloïdes du sol et racines au point de vue mouvement d'entrée et de sortie de l'acide phosphorique, mais le tableau ci-dessous montre que la croissance des racines a continué dans la terre carencée. D'autre part, dans le cas de la terre enrichie en $PO_4^{\equiv}$, bien que l'on n'aie pas constaté de croissance radiculaire du 8 au 20 juin et qu'il y ait eu appauvrissement du sol au contact des racines par suite de l'absorption de la plante, on constate une certaine exaltation de l'absorption.

	Matière sèche (en g) des racines récupérées de six pommes de terre.		
	1er juin.	8 juin.	20 juin.
Terre déficiente	3,9	8,7	11,2
Terre enrichie	7,5	10,3	10,3

Du 8 au 20 juin, il y a formation et grossissement rapide des tubercules et accumulation rapide d'acide phosphorique dans ces tubercules (175 mg pour six plantes dans l'expérience en terre carencée et 338 mg en terre enrichie) entraînant une forte diminution de l'acide phosphorique de la partie végétative (44 mg pour les plantes carencées, 42 mg pour les plantes non carencées) et ayant pour résultat une très forte baisse de la teneur en acide phosphorique des racines et feuilles.

	P_2O_5 % de matière sèche.					
	Terre déficiente en $PO_4^{\equiv}$.			Terre enrichie en $PO_4^{\equiv}$.		
	1er juin.	8 juin.	20 juin.	1er juin.	8 juin.	20 juin.
Racines	0,55	0,35	0,24	0,81	0,63	0,36
Feuilles et Tiges	0,98	0,60	0,25	1,42	1,09	0,74
Tubercules nouveaux	-	0,80	0,37	-	0,95	0,63

C'est principalement cette baisse de la teneur en acide phosphorique de la partie végétative et évidemment de la racine qui provoque l'augmentation des forces de rétention ou d'absorption de $PO_4^{\equiv}$ à ce stade. Pendant le développement d'une plante quelconque, elle a deux causes principales :

1° la croissance, qui entraîne la dilution de l'élément considéré;

2° le passage quantitativement important de l'élément dans les organes de réserve : graines ou tubercules ou racines, etc.

Conséquences agronomiques. — La variation des forces de rétention ou d'absorption d'un élément sous l'influence première des deux causes citées a de nombreuses conséquences agronomiques, par exemple :

1° Elle explique pourquoi dans un sol normalement riche en acide phosphorique assimilable, une plante peut absorber $PO_4^{\equiv}$ lorsque la croissance est terminée : le maximum de $PO_4^{\equiv}$ absorbé par une pomme de terre, un blé, etc. se trouve en fin de végétation car le phosphore s'accumule dans les tubercules, les grains.

Pour le potassium, en sol normalement riche en potassium assimilable, il en va autrement : le maximum d'absorption se situe en fin de végétation pour la pomme de terre et seulement peu après la fin de la croissance de la partie végétative (floraison) pour les céréales, parce que le potassium s'accumule dans les tubercules mais peu dans les grains.

2° Un engrais n'enrichissant en un élément qu'une faible fraction des particules du sol et augmentant plus ou moins rapidement la teneur de la plante en cet élément, diminue l'absorption de l'élément préalablement assimilable du sol. Cette notion permet de comprendre la véritable signification du « coefficient d'utilisation apparent de l'engrais ».

(*) Séance du 19 mars 1956.

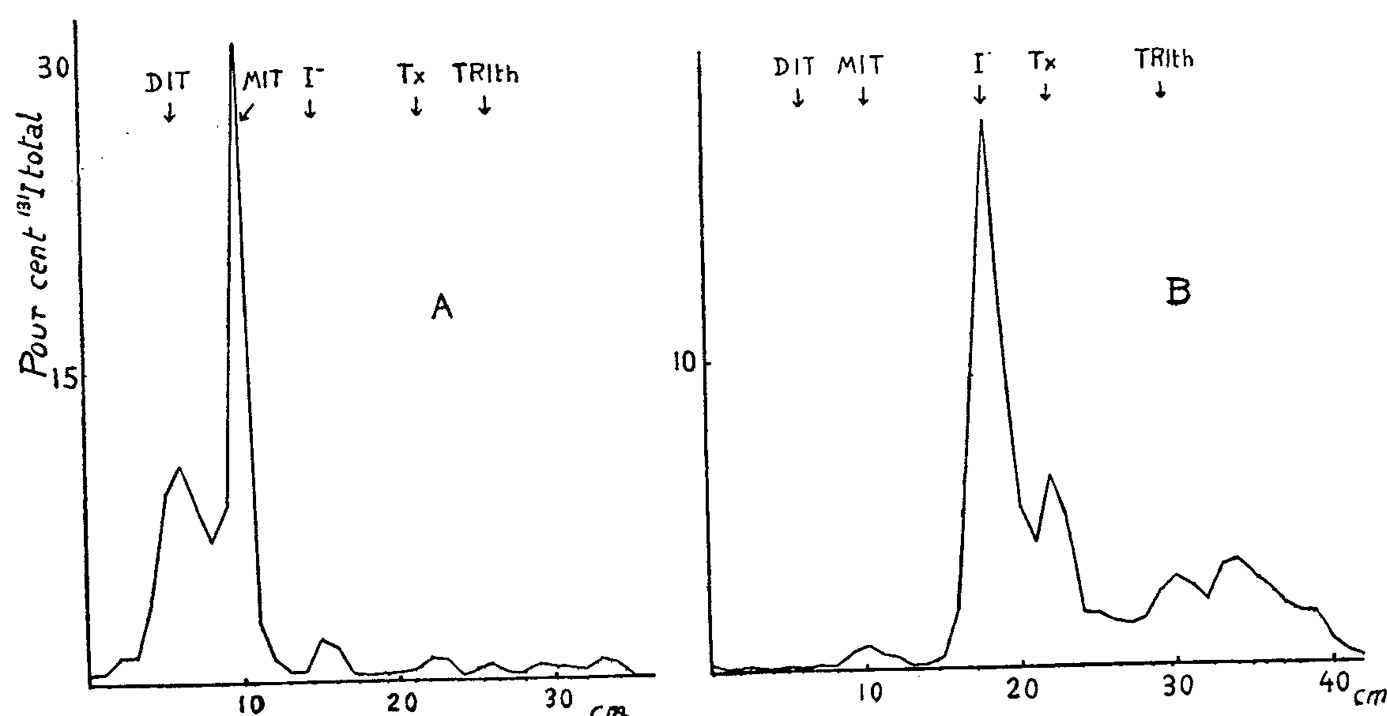
ENDOCRINOLOGIE. — *Contribution à l'étude du fonctionnement thyroïdien d'un Téléostéen amphibiotique :* Periophthalmus kœlreuteri. Note M. **Jacques Leloup**, transmise par M. Robert Courrier.

La monoiodotyrosine (MIT), la diiodotyrosine (DIT), la thyroxine, et (Tx), la 3.5.3'-triiodothyronine (TRITh) ont été caractérisées dans la thyroïde du Périophthalme. Le plasma renferme, outre l'iodure, Tx, TRITh et des traces de MIT. Le fonctionnement thyroïdien particulièrement intense de ce Téléostéen peut être en relation avec la température, la salinité, la teneur en iode du milieu extérieur ou avec l'amphibiose de cette espèce.

La monoiodotyrosine (MIT), la diiodotyrosine (DIT), la thyroxine (Tx) ont été caractérisées par radiochromatographie dans la thyroïde de divers Téléostéens [1], mais la 3.5.3'-triiodothyronine (TRIth) n'a jamais été décelée. De plus, il n'existe aucune donnée sur la nature des acides aminés iodés présents dans le milieu intérieur de ces Poissons. Une étude préliminaire nous ayant montré qu'un Téléostéen amphibiotique : *Periophthalmus kœlreuteri*, présentait un fonctionnement thyroïdien particulièrement intense, nous avons choisi cette espèce pour caractériser éventuellement TRIth dans la thyroïde et les hormones thyroïdiennes dans le milieu intérieur.

Huit périophthalmes provenant de la Côte-d'Ivoire [2] et pesant de 22 à 56 g, sont gardés dans un aquarium comportant un fond sableux dont une partie seulement est recouverte d'eau. Le sable, chauffé par une résistance électrique, est maintenu à 28° C $\pm$ 2. L'aquarium est recouvert d'une plaque de verre pour assurer une atmosphère humide et chaude. Après 15 jours d'acclimatation au laboratoire, les animaux sont sacrifiés, par groupes de deux, 6, 24, 72 ou 168 h après une injection intrapéritonéale de 15 μc de ^{131}I sans entraîneur, et les thyroïdes et plasma réunis pour chaque groupe. Les extraits butanoliques des plasmas et des hydrolysats trypsiques de thyroïde sont chromatographiés en butanol-dioxane-NH_4OH, 2N et la radioactivité mesurée le long du chromatogramme. Une chromatographie bidimensionnelle en butanol-dioxane-NH_4OH, 2N et butanol acétique est également réalisée.

La fixation du radioiode dans la thyroïde est très rapide : sa valeur maximum, 31,5 % de la dose, s'observe dès 6 h; elle décroît ensuite lentement et ne représente plus que 12,7 % après 7 jours. L'analyse chromatographique de l'hydrolysat thyroïdien (*fig.* 1, A) met en évidence la présence d'iodure, de MIT, DIT, TRIth et Tx, et d'un composé iodé inconnu de $R_f = 0{,}83$. L'iodure représente en moyenne 4 % de l'iode total, MIT : 35 à 50 %, DIT : 35 à 51 % et TRIth + Tx : 2,5 à 4 %, dont 30 % de TRIth.



Dans le plasma, les hormones thyroïdiennes marquées sont déjà présentes 6 h après l'injection (18 % de la radioactivité totale du plasma) et leur pourcentage augmente légèrement avec le temps (26 % à 7 jours). L'analyse chromatographique (*fig.* 1, B) met en évidence l'iodure, Tx et TRIth (cette dernière représentant 26 à 58 % de la somme Tx + TRIth), le composé inconnu de $R_f = 0{,}83$ déjà signalé dans la thyroïde et des traces de MIT (1,5 % environ).

D'après ces résultats, le fonctionnement thyroïdien du Périophthalme se caractérise par un renouvellement rapide de l'iode thyroïdien et la présence dans la thyroïde et le plasma de TRIth dont la quantité dans la thyroïde du Rat semble croître avec l'intensité de l'hormonogénèse [3]. Ces deux faits traduisent un hyperfonctionnement thyroïdien du Périophthalme qui peut s'expliquer par l'intervention de divers facteurs externes : température, salinité et teneur en iode du milieu extérieur. En effet, une température élevée, de même qu'une diminution de la salinité ou de la teneur en iode du milieu extérieur semblent augmenter le fonctionnement thyroïdien; or l'expérimentation est réalisée à 28° C et en eau douce, alors que les animaux sont capturés en eau saumâtre. Il n'est cependant pas exclu que l'hyperfonctionnement thyroïdien du Périophthalme soit

en relation, tout au moins *pro parte*, avec le comportement amphibiotique de cette espèce, une telle relation ayant déjà été envisagée (4), (5).

(1) M. Fontaine, J. Leloup et M. Olivereau, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 255; O. Berg et A. Gorbman, *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*, 83, 1953, p. 751; O. Berg et A. Gorbman, *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*, 86, 1954, p. 156; A. Gorbman et O. Berg, *Endocrinology*, 56, 1955, p. 86.

(2) M. Rancurel nous a procuré les animaux d'expérience.

(3) J. Leloup et F. Lachiver, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 509.

(4) J. W. Harms, *Z. Wiss. Zool.*, 133, 1929, p. 211.

(5) M. Fontaine, *Rev. Scient.*, 88, 1950, p. 46.

BIOCHIMIE. — *Stéréoisomérisation cis-trans de l'astaxanthine*. Note (*) de M. **René Grangaud** et Mme **Paulette Chardenot**, présentée par M. Robert Courrier.

La présence d'un nombre élevé de doubles laisons conjuguées dans la molécule des pigments caroténoïdes permet de prévoir l'existence possible de multiples stéréoisomères : bien que la forme antérieurement *trans* soit la plus répandue, des isomères naturels mono et poly-cis, ont effectivement été rencontrés dans le cas des carotènes (1) et du lycopène (2). Ces mêmes stétéoisomères peuvent d'ailleurs être préparés à partir de la forme trans, par action de l'iode (3), de la lumière, de la chaleur (4) ou par adsorption du pigment sur alumine (5). Appliqués à de nombreux pigments caroténoïdes ces divers moyens permettent en outre d'obtenir artificiellement un grand nombre de dérivés mono et poly-cis et leur configuration a pu, dans certains cas, être établie (6).

Jusqu'à présent l'existence d'une isomérie cis-trans n'a pas été démontrée en ce qui concerne l'astaxanthine (3.3'-dihydroxy-4.4'-dicéto-β-carotène) principal caroténoïde des Crustacés. Cependant l'un de nous avec C. Chechan et Mlle R. Massonet (7) a émis l'opinion que les divers pigments qui, chez les Pénéidés accompagnent l'astaxanthine, devaient vraisemblablement être des stéréoisomères de celle-ci. Plusieurs arguments plaident en effet en faveur de cette hypothèse (8) mais aucune démonstration expérimentale décisive ne l'a encore sanctionnée.

Nos expériences ont porté sur le pigment épiphasique extrait du conjonctif péristomacal d'*Aristeus antennatus*, Risso. Nous avons étudié les transformations en fonction de la température et du temps, ainsi que l'influence de l'adsorption sur alumine. Le conjonctif péristomacal de 2 kg de crevettes a été broyé avec du sulfate de soude anhydre et épuisé par l'acétone. L'addition d'éther de pétrole et d'eau à l'extrait acétonique permet d'obtenir

le pigment en solution éthéro-pétrolique. La solution, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de soude anhydre est épuisée par agitation avec du méthanol à 85° : les esters de l'astaxanthine restent en solution dans l'épiphase tandis que l'astaxanthine libre est entraînée par l'alcool aqueux.

1° *Transformations en fonction de la température.*—Le pigment épiphasique présente un spectre à bande étroite et à maximum unique situé à 466 mμ dans l'éther de pétrole, 488 mμ dans la pyridine et 470 mμ dans un mélange à volumes égaux d'éther de pétrole et de benzène. Après ébullition à reflux de cette dernière solution pendant 6 h on enregistre d'importantes modifications des caractères spectraux révélant déjà l'hétérogénéité pigmentaire : courbe d'absorption en cloche avec maximum étalé en plateau entre 460 et 470 mμ dans l'éther de pétrole (maximum secondaire vers 455 mμ), 484 et 492 mμ dans la pyridine (maximum secondaire vers 476 mμ), 464 et 478 mμ dans le mélange éther de pétrole, benzène La chromatographie sur alumine sépare quatre zones superposées nettement individualisées. Chacune d'elles a été éluée par l'éther de pétrole. additionné de 5 % de méthanol.

Pour la zone 1, cette élution n'entraîne que peu de pigment. L'alumine, fortement colorée en rose, est alors mise au contact d'éther de pétrole additionné d'acide acétique. L'éluat présente un spectre à maximum unique très net à 470 mμ dans l'éther de pétrole et à 492 mμ dans la pyridine. Les caractéristiques spectrales des éluats des autres zones sont :

Zone 2 : maximum à 466-468 mμ dans l'éther de pétrole et 488 mμ dans la pyridine; zone 3 : maximum à 456 mμ dans l'éther de pétrole et 478 mμ dans la pyridine; zone 4 : maximum à 462 mμ dans l'éther de pétrole et 484 mμ dans la pyridine.

En outre, l'éther de pétrole qui filtre au cours de l'adsorption entraîne un pigment dont la courbe spectrale présente un maximum unique à 450 mμ dans l'éther de pétrole et à 472 mμ dans la pyridine.

2° *Transformations en fonction du temps.* — Une seconde portion de la solution épiphasique a été abandonnée 20 jours à 4° C à l'obscurité et en vase clos. Des modifications spectrales comparables à celles produites par la chaleur ont été enregistrées (maximum d'absorption étalé entre 456 et 472 mμ dans l'éther de pétrole) et la chromatographie a révélé quatre constituants possédant respectivement un spectre à maximum unique situé à 492, 488, 484 et 478 mμ dans la pyridine (la présence du pigment caractérisé par son maximum d'absorption à 472 mμ dans la pyridine n'a pas été constatée).

3° *Transformations par adsorption sur alumine.* — Une troisième portion de la solution épiphasique a été chromatographiée et développée comme il a été indiqué ci-dessus. Après élution par le méthanol (à 5 % dans l'éther

de pétrole), l'alumine de la zone 1 reste fortement colorée en rose. Une petite quantité de cette alumine colorée est traitée par l'acide acétique (à 5 % dans l'éther de pétrole). Le spectre du pigment ainsi élué a un maximum bien net à 470 mμ dans l'éther de pétrole et à 492 mμ dans la pyridine. Le reste de l'alumine colorée est abandonnée 48 h sous éther de pétrole, à l'obscurité et à 4° C. Au bout de ce temps l'addition de 5 % de méthanol provoque l'élution de la majeure partie du pigment. L'alumine reste cependant encore colorée en rose après épuisement : par traitement à l'acide acétique en solution dans l'éther de pétrole on extrait le pigment résiduel (spectre à maximum unique, $\lambda = 492$ mμ dans la pyridine). Quant à la fraction éluable au méthanol elle est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de soude anhydre et chromatographiée. Le développement révèle un chromatogramme complexe analogue à ceux obtenus dans les deux expériences précédentes : les quatre mêmes constituants, identifiés par leurs caractères spectraux, y ont été retrouvés.

En résumé, à partir d'un pigment chromatographiquement et spectroscopiquement homogène, l'action de la chaleur, l'influence du temps, ou l'adsorption sur alumine, provoquent la formation d'au moins quatre pigments distincts par leur comportement chromatographique et leurs caractères spectraux. La confrontation de l'ensemble des résultats montre que la transformation de l'astaxanthine entièrement trans (spectre à maximum unique à $\lambda = 492$ mμ dans la pyridine) en l'une des autres formes isolées est un processus réversible. Cette réversibilité d'un phénomène purement physique permet d'affirmer qu'il s'agit d'une stéréoisomérisation artificielle de l'astaxanthine. L'identité des caractères chromatographiques et spectroscopiques des pigments ainsi préparés, et de ceux antérieurement mis en évidence chez *Aristeomorpha foliacea* Risso, permet en outre de conclure que ces stéréoisomères peuvent préexister dans les milieux naturels.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) L. Zechmeister et W. A. Schroeder, *J. Biol. Chem.*, 144, 1942, p. 315.

(2) L. Zechmeister, A. L. Le Rosen, F. W. Went et L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 27, 1941, p. 468.

(3) P. Karrer et coll., *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 741.

(4) L. Zechmeister et P. Tuzson, *Biochim. J.*, 32, 1938, p. 1305.

(5) A. E. Gillam et M. S. El Ridi, *Nature Lond.*, 136, 1935, p. 914.

(6) L. Zechmeister, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 1949, p. 956.

(7) C. Chechan, R. Grangaud et Mlle R. Massonet, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1025.

(8) R. Grangaud, *Thèse de Doctorat ès-sciences physiques*, Lyon, 1950.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la chlortétracycline sur les décarboxylases de la flore intestinale du Porc.* Note (*) de MM. **Maurice Michel** et **André Charles François**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les auteurs ont montré antérieurement que certains antibiotiques, dont la chlortétracycline, inhibent les désaminases de la flore intestinale du Porc. Après avoir mis en évidence la décarboxylation de divers acides aminés par cette flore, ils montrent dans la présente Note que la chlortétracycline inhibe également les décarboxylations.

Dans deux Notes précédentes ([1]), ([2]), nous avons montré que certains antibiotiques possèdent, à divers degrés, la propriété d'inhiber les désaminases de la flore intestinale du Porc. Le taux d'inhibition de la désamination de l'arginine présente une corrélation avec l'indice de croissance correspondant, c'est-à-dire avec l'aptitude de chacun des antibiotiques à stimuler la croissance du Porc ([2]). Presque simultanément, Melnykowycz et Johansson ([3]) montraient que la chlortétracycline peut inhiber la formation d'amines produites dans certaines conditions par la flore intestinale du Rat. Poursuivant nos recherches sur la modification des propriétés métaboliques de la flore intestinale sous l'influence de diverses substances, et notamment des antibiotiques, nous avons étudié dans le présent travail les décarboxylases et leur inhibition par la chlortétracycline (auréomycine). On sait en effet que les genres *Escherichia, Streptococcus, Clostridium, Proteus* et *Lactobacillus*, dont on a signalé l'existence comme constituants de la flore intestinale, présentent notamment cette propriété.

La technique de séparation de la flore totale a été décrite précédemment ([1]). Le culot microbien mis en suspension dans une solution tampon phosphate de pH 6,6 agit sur l'acide aminé dont la concentration finale est M/50. L'incubation se poursuit pendant 16 h à 37°. Le dosage du CO_2 libéré est effectué au moyen d'une adaptation de la méthode de microdiffusion de Conway ([4]). Les résultats sont exprimés en Q_{CO_2}, c'est-à-dire en microlitres de CO_2 formé par heure et par milligramme de poids sec microbien.

Ils sont réunis dans le tableau suivant.

On observe des variations individuelles considérables dans l'activité décarboxylante de la flore. Par exemple, dans le cas de l'animal n° 5, cette activité est particulièrement élevée, contrairement au Porc n° 9 pour qui les décarboxylations sont faibles. Le Q_{CO_2} varie également selon l'acide aminé. Les fonctions carboxyles de la lysine, de l'ornithine, de la méthionine ne sont généralement pas catabolisées. Parmi les acides aminés étudiés, c'est l'acide aspartique qui subit la plus forte dégradation. Tous ces résultats ont été obtenus à l'aide d'un régime standard constitué d'orge, de tourteau d'arachide, de farine de viande, de levure de distillerie et d'un mélange minéral.

Décarboxylation d'acides aminés par la flore intestinale du porc
(flore cæcum exprimée en Q_{CO_2}).

Animal n°	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Arginine	5,4	16,0	19,7	19,5	52,4	4,3	< T	2,06	< T
Ornithine	< T	< T	< T	< T	< T	< T	< T	< T	< T
Lysine	< T	< T	< T	< T	< T	< T	< T	< T	< T
Acide glutamique	22,7	15,2	24	25,7	83	4,95	7,05	10,6	21,0
Acide aspartique	28,6	24,0	34,3	60,3	151	6,1	21,4	17,5	29,4
Histidine	< T	4,1	7,8	7,6	10,9	< T	1,0	3,1	< T
Tryptophane	2,3	1,5	5,4	4,4	18,1	1,74	3,06	7,05	8,4
Alanine	0,7	16,8	18,0	19,9	49,5	6,0	7,27	8,2	1,86
Méthionine	< T	< T	3,0	0,4	1,2	< T	< T	< T	0,7

Toutefois, nous avons pu observer que la nature du régime influe également sur les décarboxylations. L'ingestion de betteraves accroît, par exemple, le Q_{CO_2} du tryptophane et décroît celui correspondant à l'arginine. En outre, nous avons vérifié que la flore de l'intestin grêle et surtout celle de la partie terminale du colon possèdent également la propriété de décarboxyler certains acides aminés.

L'influence de la chlortétracycline à la dose de 10 $\mu g/cm^3$ a été essayée dans les mêmes conditions. Les pourcentages d'inhibition observés sont les suivants :

Taux d'inhibition de la décarboxylation.

	Porc n°			
	6.	7.	8.	9.
Arginine	28 %	–	100 %	–
Acide glutamique	100	100 %	97	100 %
» aspartique	100	93	96	100
Histidine	–	activation	26	–
Tryptophane	100	34	66	67
Alanine	100	34	71	100
Méthionine	–	–	–	100

La lysine et l'ornithine, qui ne sont pas décarboxylées, ont été exclues de ce tableau.

Ainsi, l'action inhibitrice de l'auréomycine sur les décarboxylations est extrêmement nette, bien qu'elle présente quelque variabilité pour certains acides aminés tels que le tryptophane.

En conclusion, la flore complexe du cæcum du Porc est capable de décarboxyler certains acides aminés. Les décarboxylations sont inhibées par la

chlortétracycline, et la formation corrélative d'amines est vraisemblablement également réduite. L'auréomycine présente donc la propriété de modifier diverses propriétés métaboliques de la flore intestinale du Porc, et l'inhibition des désaminations et des décarboxylations peut constituer l'un des mécanismes de l'action favorable de cet antibiotique sur la croissance du Porc.

(*) Séance du 19 mars 1956.
(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 124.
(2) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 808.
(3) *J. Exp. Medecine*, **101**, 1955, p. 507.
(4) *Microdiffusion analysis and volumetric error*, p. 221.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mécanisme d'action de la lévane-sucrase de* Bacillus subtilis. *Complexe enzyme-lévane*. Note de M. **Claude Péaud-Lenoël**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La lévane est capable de se fixer réversiblement sur un emplacement spécifique de la lévane-sucrase, distinct de celui où se fixe le saccharose donateur de fructosyl. Dans ces conditions, la lévane agit comme inhibiteur de l'hydrolyse du saccharose et de la synthèse de trioside, et comme activateur de la synthèse de lévane.

Nous avons étudié l'action de nos préparations purifiées de lévane-sucrase (L. S.) [1], sur le saccharose, en présence ou en l'absence de lévane de poids moléculaire faible : 5 500 [2], ajoutée au milieu réactionnel.

Nous présentons d'abord dans cette Note, quelques-uns des résultats obtenus (tableau I) en analysant par chromatographie sur papier les produits de cette action. Nous avons élué les taches des divers glucides, et dosé [1], [3] le glucose, le fructose, le saccharose et la lévane totale. La lévane préexistante augmente très fortement la synthèse de lévane, ce produit agit comme initiateur dans des conditions analogues à celles de la synthèse de dextranes par la dextrane-sucrase [4].

La formation de fructose libre est diminuée corrélativement avec l'augmentation de la synthèse du polyoside. L'opacité relative, et corrélativement le poids moléculaire moyen de la lévane formée en présence d'initiateur est beaucoup plus faible que sans initiateur. Ces résultats confirment et complètent ceux récemment publiés par d'autres auteurs [5].

Ces expériences font penser à l'existence d'un complexe dissociable enzyme-lévane, mais L. S. possède d'autre part une structure spécifique adaptée à la configuration du D-glucose et de certaines aldoses ayant en commun des positions bien déterminées de certains hydroxyles, [6], [7] ce qui empêche de supposer que le polyfructoside de type lévane puisse s'y fixer.

TABLEAU I.

Conditions expérimentales : L. S., 0,73 unité/ml ([1]); force ionique, 0,03 μ; pH 6,25; volume total, 6 ml; incubation, 60 mn à 37°; densité optique mesurée à $\lambda = 700$ mμ, en lumière transmise, trajet optique 18 mm.

Expérience.	I.	II.	III.	IV.
Saccharose au temps zéro (*).......	25	25	100	100
Lévane au temps zéro ([2]) (*).......	0	20	0	20
Saccharose disparu (*)............	17,2	22	56,5	52
Lévane formée (*)................	1,5	4,0	4,0	10
Glucose formé (*)................	10	10,6	14	19,5
Fructose formé (*)................	6,0	1,2	8,5	5,5
Densité optique par gramme de lévane formée par millilitre............	65	5,5	25	7,0

(*) Valeurs en grammes par litre.

TABLEAU II.

Conditions expérimentales : identiques à celles du tableau I, sauf : volume total, 0,1 ml incubation, 3 mn; activité spécifique du saccharose, 2 μc/mg = 100 000 coups/mn chromatographie sur 10 μl.

Concentrations initiales (g/l).		Produits formés : activités en coups par minute.			
Saccharose.	Lévane ([2]).	Fructose.	Glucose.	Trioside.	Lévane.
200	60	1 350	5 150	750	4 170
100	60	1 250	4 700	450	3 760
50	60	900	4 650	225	4 160
25	60	550	2 750	125	3 030
200	30	1 700	5 100	1 100	2 510
100	30	1 400	3 970	600	2 760
50	30	1 170	3 350	300	2 750
25	30	950	3 000	175	2 880
200	10	1 700	4 350	900	2 020
100	10	1 600	2 970	700	1 240
50	10	1 650	3 130	375	1 430
25	10	1 500	2 130	220	1 050
200	0	3 300	5 000	1 300	940
100	0	2 970	3 150	850	300
50	0	2 300	2 650	425	340

Pour obtenir des valeurs permettant d'étudier théoriquement la cinétique de la réaction ([8]), nous avons dû reprendre ces expériences avec des temps de réaction très brefs, en utilisant du saccharose marqué complètement par du ^{14}C ([9]). Nous avons ainsi pu mesurer les vitesses initiales de formation de chaque produit de l'action de L. S. sur le saccharose, en présence de concentrations variables de lévane initiateur. Après arrêt de la réaction par chauffage, on sépare les glucides par chromatographie sur papier ([4]), on titre la radio-

activité du glucose, du fructose et d'un trioside ([10]) par : 1° autoradiographie des chromatogrammes ; 2° enregistrement photoélectrique des autoradiogrammes ; 3° planimétrie des portions de courbes enregistrées correspondant à chaque tache. La lévane restant sur la tache de départ est titrée directement sur le papier ([11]). Dans chaque cas, on compare les valeurs obtenues avec celles d'échelles témoins.

Les résultats (tableau II) confirment ceux des précédentes expériences; l'étude cinétique montre en outre que la lévane initiateur se comporte comme un activateur de la synthèse de lévane ($K_L = 4,8.10^{-3}$ M), inhibiteur non compétitif de la formation du fructose ($K_L = 4,9.10^{-3}$ M) et du trioside ($K_L = 12.10^{-3}$ M). Ces valeurs identiques ou voisines donnent l'ordre de grandeur de la constante d'affinité de la lévane employée pour L.S., et prouvent que le polyoside se fixe réversiblement et spécifiquement sur la protéine enzyme, à un emplacement distinct de celui ou se fixe le saccharose donateur de fructosyl ($K_S = 8,3$ 10^{-2} M). On peut montrer, au contraire, par la même méthode, que la constante d'affinité du saccharose accepteur (conduisant à la formation de trioside), est très faible ou nulle. Il apparaît donc que le saccharose ne peut pas occuper l'emplacement spécifique de la lévane, et qu'il agit au même titre que l'eau comme accepteur de fructosyl, lorsque cet emplacement est inoccupé.

(1) C. Péaud-Lenoël, et R. Dedonder, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1418
(2) Produit identique à celui décrit dans (1),
(3) N. Nelson, *J. Biol. Chem.* 153, 1944, p. 375.
(4) N. N. Hellmann, H. M. Tsuchiya, S. P. Rogovin, B. L. Lambert, R. Tobin, C. A. Glass, S. Stringer, R. W. Jackson, et F. R. Senti, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 1593.
(5) J. R. Mattoon, C. E. Holmlund, S. A. Schepartz, J. J. Vavra et M. J. Johnson, *Appl. Microbiol.*, 3, 1955, p. 321.
(6) C. Péaud-Lenoël, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1518.
(7) S. Hestrin, D. S. Feingold et G. Avigad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6710.
(8) H. Lineweaver et D. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1934, p. 1113.
(9) Produit fourni par le Laboratoire des Isotopes de l'Institut Pasteur; activité spécifique 100 μc/mg; pureté 99 %.
(10) R. Dedonder et C. Noblesse, *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 356.
(11) J. Edelman, *Biochem J.*, 57, 1954, p. 22.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national de chimie, la Délégation française au **Symposium International de Chimie Macromoléculaire** qui aura lieu à Rehovoth, Israël du 3 au 9 avril 1956, est ainsi composée :

M. **Georges Champetier**, Chef de la délégation française, MM. **Henri Benoit**, **Jacques Bourdais**, **Roger Cerf**, **Adolphe Chapiro**, **Pierre Daune**, Mme **Anna Dobry-Duclaux**, MM. **Jean-Baptiste Donnet**, **André Kepes**, **Maurice Letort**, **Michel Magat**, **Charles Sadron**, **Georges Vallet**, **Constant Wippler**.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 16 janvier 1956.)

Note présentée le 4 janvier 1956, de M. *Ratif Berker*, Sur les équations de compatibilité relatives au mouvement d'un gaz :

Page 343, 8e ligne en remontant, *au lieu de*

(7) $$g'_p + \varpi g'_p = 0,$$

lire

(7) $$g'_\rho + \varpi g'_p = 0$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1956
(*suite et fin*).

Congrès géologique international. Association des services géologiques africains : *Réunion de Nairobi* (7-11 septembre 1954). *Compte rendu et communications*. Paris, Bureau d'Études géologiques et minières coloniales, 1955; 1 vol. 27 cm.

Development of apparatus and methods for Rœntgen studies in hæmodynamics, by Åke Gidlund, in *Acta radiologica*, supplementum 130 (*Thèse*). Stockholm, 1956; 1 vol. 24,5 cm.

Houillères du Bassin de Lorraine. 1855-*Merlebach*-1955. *Le siège de Merlebach a 100 ans*. Paris, Service des relations extérieures des houillères du bassin de Lorraine, 1955; 1 vol. 31 cm.

Centre européen de recherche nucléaire. *Pose de la première pierre. Signature de l'accord avec le Conseil fédéral suisse*. 10 et 11 juin 1955. Genève; 1 vol. 23 cm.

Magellanic Clouds. XIV. *The Bar of the large Cloud*, by Harlow Shapled and Virginia Mc Kibben Nail. Reprinted from the Proocedings of the National Academy of Sciences. Vol. XLI, nº 4, 1955; 1 fasc. 26 cm.

National Physical laboratory *Boundary layer effects in Aerodynamics*. London, Her Majesty's stationery office, 1955; 1 vol. polycopié, 27 cm.

Le facteur de non-analyticité du champ de pression et la prévision numérique, par Antonio Giao. Extrait du *Journal de la Météorologie*, juillet-sept. 1955. Paris, Société météorologique de France; 1 fasc. 26,5 cm.

Les essais de prévision numérique de la pression, par Antonio Giao. Extrait du *Journal de la Météorologie*, janvier-mars 1955. Paris, Société météorologique de France; 1 fasc. 26,5 cm.

L'énergie des perturbations et les deux régimes du mouvement des fluides en météorologie synoptique. Sur la prévision des perturbations atmosphériques, par Antonio Giao. Extrait de la Revue *Geofisica pura e applicata*. Vol. XXXII, 1955. Milano; 1 fasc. 24,5 cm.

Informe de la Tercera conferencia sobre los problemas de nutricion en la america latina. Caracas, Venezuela, del 19 al 28 de octubre de 1953. Washington, Oficina sanitaria panamericana; 1 fasc. 23 cm.

Nouvelle encyclopédie agricole. Cultures tropicales. I. *Plantes vivrières*, par Raoul Cerighelli. Paris, J.-B. Baillière, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.